

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006440

International filing date: 25 March 2005 (25.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-088702
Filing date: 25 March 2004 (25.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 5 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 8 8 7 0 2

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 0 8 8 7 0 2

出 願 人
Applicant(s): 株式会社豊田中央研究所

2 0 0 5 年 4 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



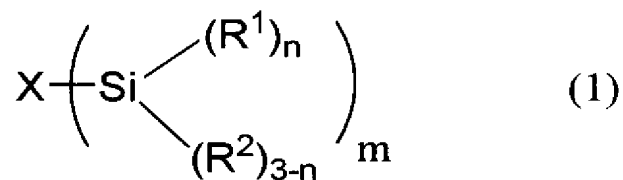
【書類名】	特許願
【整理番号】	P03-04250
【提出日】	平成16年 3月25日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	C09K 11/06
【発明者】	
【住所又は居所】	愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
【氏名】	稲垣 伸二
【発明者】	
【住所又は居所】	愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
【氏名】	大谷 修
【発明者】	
【住所又は居所】	愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
【氏名】	岡本 健太郎
【発明者】	
【住所又は居所】	愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
【氏名】	後藤 康友
【特許出願人】	
【識別番号】	000003609
【氏名又は名称】	株式会社豊田中央研究所
【代理人】	
【識別番号】	100107191
【弁理士】	
【氏名又は名称】	長濱 範明
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	218465
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

下記一般式（1）：

【化 1】



【式中、Xは蛍光又は燐光を示す有機分子を示し、 R^1 は低級アルコキシ基、ヒドロキシル基、アリル基、エステル基及びハロゲン原子からなる群から選択される少なくとも一つを示し、 R^2 は低級アルキル基及び水素原子からなる群から選択される少なくとも一つを示し、 n は1～3の整数を示し、 m は1～4の整数を示す。】

で表される有機ケイ素化合物の重合体からなることを特徴とする発光材料。

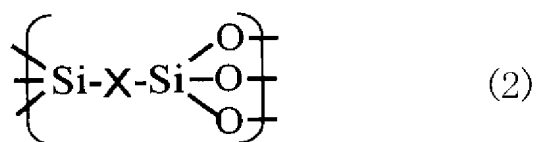
【請求項 2】

前記 R^1 が低級アルコキシ基及び／又はヒドロキシル基、前記 n が3であることを特徴とする請求項 1 に記載の発光材料。

【請求項 3】

前記 R^1 が低級アルコキシ基、前記 n が3、前記 m が2であり、前記有機ケイ素化合物の重合体が下記一般式（2）：

【化 2】



【式中、Xは蛍光又は燐光を示す有機分子を示す。】

で表される繰り返し単位を有するものであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の発光材料。

【請求項 4】

前記蛍光又は燐光を示す有機分子が、一重項励起状態又は三重項励起状態と基底状態とのエネルギーの差が40～140 kcal/molのものであることを特徴とする請求項 1～3 のうちのいずれか一項に記載の発光材料。

【請求項 5】

前記有機ケイ素化合物の重合体が、前記蛍光又は燐光を示す有機分子の規則的な配列に起因する5 nm以下の周期構造を有するものであることを特徴とする請求項 1～4 のうちのいずれか一項に記載の発光材料。

【請求項 6】

前記有機ケイ素化合物の重合体が多孔体であることを特徴とする請求項 1～5 のうちのいずれか一項に記載の発光材料。

【請求項 7】

前記有機ケイ素化合物の重合体が、中心細孔直径が1～30 nmのメソ多孔体であることを特徴とする請求項 1～6 のうちのいずれか一項に記載の発光材料。

【請求項 8】

前記多孔体に吸着している他の発光性化合物を更に備えることを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の発光材料。

【請求項 9】

前記有機ケイ素化合物の重合体が、平均粒径が1 μm以下の粒子状のものであることを特徴とする請求項 1～8 のうちのいずれか一項に記載の発光材料。

【請求項 1 0】

前記有機ケイ素化合物の重合体が、平均膜厚が $1\ \mu\text{m}$ 以下の薄膜状のものであることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のうちのいずれか一項に記載の発光材料。

【請求項 1 1】

前記有機ケイ素化合物の重合体が、1 層の厚さが $10\ \text{nm}$ 以下のナノシートが積層してなる層状物質であることを特徴とする請求項 1 ～ 1 0 のうちのいずれか一項に記載の発光材料。

【請求項 1 2】

電荷輸送材料を更に備えることを特徴とする請求項 1 ～ 1 1 のうちのいずれか一項に記載の発光材料。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 発光材料

【技術分野】

【０００１】

本発明は、発光材料に関し、より詳しくは、蛍光又は燐光を示す有機分子を含む有機系の発光材料に関する。

【背景技術】

【０００２】

従来、有機系の発光材料は低分子系と高分子系に分類することができ、前者の低分子系発光材料としては、アントラセン類、ベンゼン類、ビフェニル類等の芳香族蛍光色素、アルミニウム錯体、イリジウム錯体、希土類等の錯体があり、後者の高分子系発光材料としては、ポリフェニレンビニレン類、ポリフルオレン類、ポリチオフェン類、色素含有非共役系ポリマー等がある〔例えば、堀江一之ら、「光機能分子の科学—分子フォトニクス—」、（株）講談社発行、２００１年８月１０日第７刷発行、第５８頁（非特許文献１）参照〕。しかしながら、このような従来の有機系の発光材料においては、分子間の相互作用により濃度消光による発光輝度の低下が見られ、十分な発光輝度、発光効率が得られないという問題点があった。また、有機系の発光材料の寿命は一般的に他の発光材料と比べると短く、長期間に渡って安定な発光特性を維持することが困難であった。

【０００３】

一方、ナノ構造を有する材料としてベンゼン等の有機物とケイ素化合物等の無機物との各種有機無機複合材料が近年開発されており、報告されている〔例えば、R. J. P. Corriu, "Ceramics and Nanostructures from Molecular Precursors", Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39, 1376-1398（非特許文献２）参照〕。また、本発明者らにより、このような有機無機複合材料からなるメソ多孔体も開発されている〔例えば、特開２００１－１１４７９０号公報（特許文献１）参照〕。しかしながら、このような有機無機複合材料の発光特性に関して研究がなされた報告はなく、発光材料となることを示唆する報告すらなかった。

【特許文献１】 特開２００１－１１４７９０号公報

【非特許文献１】 堀江一之ら、「光機能分子の科学—分子フォトニクス—」、（株）講談社発行、２００１年８月１０日第７刷発行、第５８頁

【非特許文献２】 R. J. P. Corriu, "Ceramics and Nanostructures from Molecular Precursors", Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39, 1376-1398

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、発光効率が向上し、また濃度消光による発光輝度の低下が抑制されて高輝度発光が可能となり、更に耐熱性にも優れた長寿命の有機系の発光材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

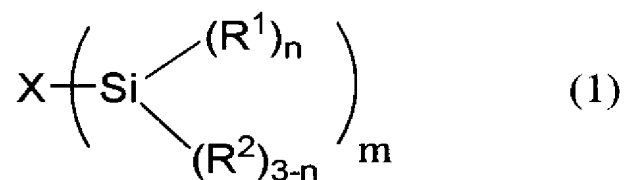
本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、ベンゼン、ビフェニル等の蛍光又は燐光を示す有機分子を含む特定の有機ケイ素化合物を重合せしめて得られる重合体においては、驚くべきことに、発光効率が向上し、また濃度消光による発光輝度の低下が抑制されて高輝度発光が可能となり、更に耐熱性にも優れた長寿命の発光材料となることを見出し、本発明を完成するに至った。

【０００６】

すなわち、本発明の発光材料は、下記一般式（１）：

【０００７】

【化1】



【0008】

【式中、Xは蛍光又は燐光を示す有機分子を示し、 R^1 は低級アルコキシ基、ヒドロキシル基、アリル基、エステル基及びハロゲン原子からなる群から選択される少なくとも一つを示し、 R^2 は低級アルキル基及び水素原子からなる群から選択される少なくとも一つを示し、 n は1～3の整数を示し、 m は1～4の整数を示す。】

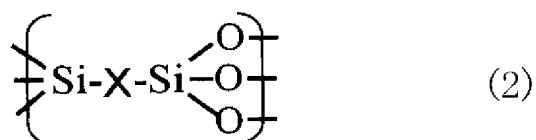
で表される有機ケイ素化合物の重合体からなることを特徴とするものである。

【0009】

上記本発明にかかる有機ケイ素化合物としては、前記 R^1 が低級アルコキシ基及び／又はヒドロキシル基、前記 n が3であるものが好ましい。また、上記本発明にかかる有機ケイ素化合物としては、前記 R^1 が低級アルコキシ基、前記 n が3、前記 m が2であるものがより好ましく、この場合、前記有機ケイ素化合物の重合体が下記一般式(2)：

【0010】

【化2】



【0011】

【式中、Xは蛍光又は燐光を示す有機分子を示す。】

で表される繰り返し単位を有するものとなる。

【0012】

上記本発明にかかる蛍光又は燐光を示す有機分子としては、一重項励起状態又は三重項励起状態と基底状態とのエネルギーの差が40～140 kcal/molのものが好ましい。

【0013】

本発明の発光材料においては、前記有機ケイ素化合物の重合体が、前記蛍光又は燐光を示す有機分子の規則的な配列に起因する5 nm以下の周期構造を有するものであることが好ましい。

【0014】

また、本発明の発光材料においては、前記有機ケイ素化合物の重合体が多孔体であることが好ましく、中心細孔直径が1～30 nmのメソ多孔体であることがより好ましい。この場合、前記多孔体に吸着している他の発光性化合物を更に備えていてもよい。

【0015】

本発明の発光材料においては、前記有機ケイ素化合物の重合体が、平均粒径が1 μm以下の粒子状のもの或いは平均膜厚が1 μm以下の薄膜状のものであることが好ましく、また、1層の厚さが10 nm以下のナノシートが積層してなる層状物質であってもよい。さらに、本発明の発光材料は、前記有機ケイ素化合物の重合体に加えて電荷輸送材料を更に備えていてもよい。

【0016】

なお、本発明の発光材料において発光効率が向上し、また濃度消光による発光輝度の低下が抑制されて高輝度発光が可能となり、更に耐熱性にも優れて長寿命となる理由は必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、従来の蛍光又は燐

光を示す有機分子（以下、「蛍光分子」という）は、高濃度の状態では分子間の相互作用により消光し効率的に発光しないため、濃度を高めることによる輝度の向上には限界があった。ところが、本発明の発光材料においては、疎水的な蛍光分子と親水的なケイ素含有基とが化学的に結合されていることにより、分子間の相互作用（疎水性－親水性相互作用或いは π － π 相互作用）に基づき蛍光分子とシリカが規則的に並んだ特異な配列構造が形成される。本発明の発光材料においては、蛍光分子の濃度が通常では濃度消光を起こす高濃度状態にあっても、蛍光分子の特異な配列構造のため消光が抑えられ、それぞれの蛍光分子が効率的に発光するようになっておりと推察される。更に、本発明の発光材料においては、蛍光分子と安定性に優れる無機物であるシリカとが化学的に結合することにより、蛍光分子の耐熱性が向上し、長期間に渡って安定な発光特性が維持されるようになると本発明者らは推察する。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、発光効率が向上し、また濃度消光による発光輝度の低下が抑制されて高輝度発光が可能となり、更に耐熱性にも優れた長寿命の発光材料を提供することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

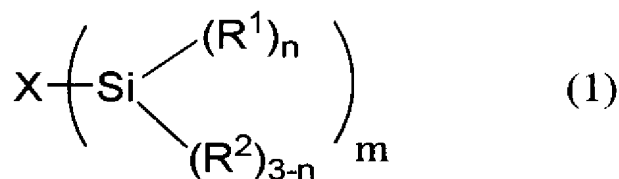
以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。

【0019】

本発明の発光材料は、下記一般式（1）：

【0020】

【化3】



【0021】

で表される有機ケイ素化合物の重合体からなることを特徴とするものである。

【0022】

上記一般式（1）中、Xは蛍光又は燐光を示す有機分子（以下、「蛍光分子」という）を示し、このような蛍光分子としては、一重項励起状態又は三重項励起状態と基底状態とのエネルギーの差が40～140 kcal/molのものが好ましい。このエネルギー差が上記下限未満では蛍光又は燐光の波長が長すぎるため、利用が困難となる傾向にあり、他方、上記上限を超えると蛍光又は燐光の波長が短すぎて利用が困難となる傾向にある。

【0023】

このような本発明にかかる蛍光分子としては、具体的には、ベンゼン、ビフェニル、ベンゾフェノン、フルオレン、アントラキノン、ナフタレン、アセナフテン、カルバゾール、トリフェニレン、フェナントレン、アクリジン、アズレン、クリセン、ピレン、アントラセン、ペリレン、ピアセチル、ベンジル、フルオレセン、エオシン、ローダミンB等が挙げられ、中でもベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、トリフェニレンが好ましい。

【0024】

上記一般式（1）中、 R^1 は、低級アルコキシ基〔好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基（ $\text{RO}-$ ）〕、ヒドロキシル基（ $-\text{OH}$ ）、アリル基（ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ）、エステル基〔好ましくは炭素数1～5のエステル基（ $\text{RCOO}-$ ）〕及びハロゲン原子（塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子）からなる群から選択される少なくとも一つを示し、中でも縮合反応が制御し易いという観点から低級アルコキシ基及び／又はヒドロ

キシル基が好ましい。なお、同一分子中に複数の R^1 が存在する場合、 R^1 は同一でも異なっているてもよい。

【0025】

また、上記一般式(1)中、 R^2 は、低級アルキル基{好ましくは炭素数1～5のアルキル基(R —)}及び水素原子からなる群から選択される少なくとも一つを示す。なお、同一分子中に複数の R^2 が存在する場合、 R^2 は同一でも異なっているてもよい。

【0026】

さらに、上記一般式(1)中の n 及び $(3-n)$ はそれぞれケイ素原子(Si)に結合している R^1 及び R^2 の数であり、このような n は1～3の整数を示すが、縮合した後の構造が安定であるという観点から $n=3$ であることが特に好ましい。また、上記一般式(1)中の m は前記蛍光分子(X)に結合しているケイ素原子(Si)の数であり、このような m は1～4の整数を示すが、安定なシロキサンネットワークを形成し易いという観点から $m=2$ であることが特に好ましい。

【0027】

本発明の発光材料は、上記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物を重合せしめてなるものであり、上記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物として一種のモノマーを重合せしめても、二種以上のモノマーを共重合せしめてもよい。また、本発明の発光材料は、(i)上記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物と、上記一般式(1)中の X が蛍光又は燐光を示さない有機分子である有機ケイ素化合物とを共重合せしめてなるものであってもよく、また、(ii)上記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物と、それ以外のモノマーとを共重合せしめてなるものであってもよい。以下、前記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物、並びに必要に応じて共重合に供されるモノマーを総称して「モノマー」という。

【0028】

このような蛍光又は燐光を示さない有機分子としては、アルカン、アルケン、アルキン、シクロアルカン等の炭化水素から1以上の水素がとれて生じる1価以上の有機基が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、アミド基、アミノ基、イミノ基、メルカプト基、スルホン基、カルボキシル基、エーテル基、アシル基、ビニル基等を有するものであってもよい。また、上記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物以外のモノマーとしては、アルコキシシラン、アルキルアルコキシシラン等のケイ素化合物が挙げられ、更にはアルミニウム、チタン、マグネシウム、ジルコニウム、タンタル、ニオブ、モリブデン、コバルト、ニッケル、ガリウム、ベリリウム、イットリウム、ランタン、ハフニウム、スズ、鉛、バナジウム、ホウ素等の無機系成分を含む金属化合物であってもよい。なお、前記(i)又は(ii)のような共重合の場合、共重合せしめる全モノマー中の上記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物の割合が30%以上であることが好ましい。

【0029】

上記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物を重合せしめると、一般式(1)中の Si に R^1 が結合している部分においては、加水分解とその後の縮合反応によりシロキサン結合($Si-O-Si$)が形成される。この時、一部はシラノール基($Si-OH$)となる場合があるが、シラノール基が形成されても発光特性に影響はない。例えば、上記一般式(1)における R^1 がエトキシ基、 n が3、 m が2である有機ケイ素化合物を重合せしめる場合の反応式は、以下の一般式(3)：

【0030】

【化4】



【0031】

【式中、Xは蛍光又は燐光を示す有機分子を示し、pは繰り返し単位の数に相当する整数を示す。】

のようになる。なお、pの数は特に制限されないが、一般的には10～1000程度の範囲であることが好ましい。

【0032】

このように上記モノマーを重合せしめてなる重合体は、蛍光分子(X)とケイ素原子(Si)と酸素原子(O)とを主成分として骨格が形成されている有機シリカ系材料であり、蛍光分子に結合しているケイ素原子が酸素原子を介して結合した骨格(—X—Si—O—)を基本とし、高度に架橋した網目構造を有している。

【0033】

上記モノマーを重合せしめる方法は特に制限されないが、水又は水と有機溶媒との混合溶媒を溶媒として使用し、酸又は塩基触媒の存在下で前記モノマーを加水分解及び縮合反応せしめることが好ましい。ここで好適に用いられる有機溶媒としてはアルコール、アセトン等が挙げられ、混合溶媒とする場合の有機溶媒の含有量は5～50重量%程度であることが好ましい。また、使用される酸触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸といった鉱酸等が挙げられ、酸触媒を使用する場合の溶液はpHが6以下(より好ましくは2～5)の酸性であることが好ましい。さらに、使用される塩基触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化カリウム等が挙げられ、塩基触媒を使用する場合の溶液はpHが8以上(より好ましくは9～11)の塩基性であることが好ましい。

【0034】

このような重合工程における前記モノマーの含有量は、ケイ素濃度換算で0.0055～0.33mol/L程度であることが好ましい。また、上記重合工程における諸条件(温度、時間、等)は特に制限されず、用いるモノマーや目的とする重合体等に応じて適宜選択されるが、一般的には0～100℃程度の温度で1～48時間程度の時間前記有機ケイ素化合物を加水分解及び縮合反応せしめることが好ましい。

【0035】

(蛍光分子の規則的な配列に起因する周期構造を有する発光材料)

前記モノマーを重合せしめてなる重合体(前記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物の重合体)は、通常はアモルファス構造であるが、合成条件により前記蛍光分子の規則的な配列に起因する周期構造を有することが可能である。このような周期性は使用するモノマーの分子長に依存するが、5nm以下の周期構造であることが好ましい。この周期構造はモノマーが重合した後も保持される。そして、この周期構造の形成は、X線回折(XRD)測定により $d=5\text{ nm}$ 以下の領域にピークが出現することにより確認することができる。なお、X線回折測定においてこのようなピークが確認されない場合であっても、部分的に周期構造が形成されている場合がある。このような周期構造は、後述する層状構造に伴って形成されるのが一般的であるが、その場合に限定されるものではない。

【0036】

本発明の発光材料において前記蛍光分子の規則的な配列に起因する周期構造が形成されると、発光強度が大幅に向上する傾向にある。このように周期構造の形成により発光強度が大幅に向上する機構については必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、通常、蛍光分子は高濃度(高密度)状態になると濃度消光を起こし、発光効率が低下する。しかしながら、上記のように蛍光分子が規則的に配列すると、均一なバンド構造が形成されかつ維持され、高濃度でも効率的な発光が可能となり、濃度消光の発生がより十分に抑制されるものと本発明者らは推察する。

【0037】

このような蛍光分子の規則的な配列に起因する周期構造を形成するための好適な合成条件としては、以下の諸条件が挙げられる。

(i)前記周期構造はモノマー間に働く相互作用により形成されるため、モノマー間の相互作用が大きくなる有機基(X)、すなわちベンゼン、ピフェニル、ナフタレン、アントラ

センを用いることが好ましい。

(ii) 溶液のpHが1～3（酸性）又は10～12（塩基性）であることが好ましく、10～12（塩基性）であることがより好ましい。

【0038】

また、このような周期構造は、S. Inagaki et al., Nature, (2002年)416巻, 304～307頁等に記載の方法に準拠して得ることが可能である。

【0039】

（多孔体である発光材料）

前記モノマーを重合せしめる際の合成条件を制御することにより、或いは原料に界面活性剤を混合することにより、得られる重合体（前記一般式（1）で表される有機ケイ素化合物の重合体）に細孔を形成させることが可能である。前者の場合は溶媒が鋳型となり、後者の場合は界面活性剤のミセル又は液晶構造が鋳型となり、細孔を有する多孔体が形成される。

【0040】

特に、後述する界面活性剤を用いると、細孔径分布曲線における中心細孔直径が1～30 nmのメソ孔を有するメソ多孔体を得られるので好ましい。なお、前記中心細孔直径とは、細孔容積（V）を細孔直径（D）で微分した値（ dV/dD ）を細孔直径（D）に対してプロットした曲線（細孔径分布曲線）の最大ピークにおける細孔直径であり、次に述べる方法により求めることができる。すなわち、多孔体を液体窒素温度（ -196°C ）に冷却して窒素ガスを導入し、定容量法あるいは重量法によりその吸着量を求め、次いで、導入する窒素ガスの圧力を徐々に増加させ、各平衡圧に対する窒素ガスの吸着量をプロットし、吸着等温線を得る。この吸着等温線を用い、C r a n s t o n－I n k l a y法、P o l l i m o r e－H e a l法、B J H法等の計算法により細孔径分布曲線を求めることができる。

【0041】

このようなメソ多孔体は、細孔径分布曲線における中心細孔直径の $\pm 40\%$ の範囲に全細孔容積の60%以上が含まれることが好ましい。この条件を満たすメソ多孔体は、細孔の直径が非常に均一であることを意味する。また、メソ多孔体の比表面積については特に制限はないが、 $700\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。比表面積は、吸着等温線からB E T等温吸着式を用いてB E T比表面積として算出することができる。

【0042】

さらに、このようなメソ多孔体は、そのX線回折（X R D）パターンにおいて1.5～30.5 nmのd値に相当する回折角度に1本以上のピークを有することが好ましい。X線回折ピークはそのピーク角度に相当するd値の周期構造が試料中にあることを意味する。したがって、1.5～30.5 nmのd値に相当する回折角度に1本以上のピークがあることは、細孔が1.5～30.5 nmの間隔で規則的に配列していることを意味する。

【0043】

また、このようなメソ多孔体が有する細孔は、多孔体の表面のみならず内部にも形成される。かかる多孔体における細孔の配列状態（細孔配列構造又は構造）は特に制限されないが、2 d－ヘキサゴナル構造、3 d－ヘキサゴナル構造又はキュービック構造であることが好ましい。また、このような細孔配列構造は、ディスオーダーの細孔配列構造を有するものであってもよい。

【0044】

ここで、多孔体がヘキサゴナルの細孔配列構造を有するとは、細孔の配置が六方構造であることを意味する（S. Inagaki et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., p. 680 (1993)、S. Inagaki et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 69, p. 1449 (1996)、Q. Huo et al., Science, 268, p. 1324 (1995) 参照）。また、多孔体がキュービックの細孔配列構造を有するとは、細孔の配置が立方構造であることを意味する（J. C. Vartuli et al., Chem. Mater., 6, p. 2317 (1994)、Q. Huo et al., Nature, 368, p. 317 (1994) 参照）。また、多孔体がディスオーダーの細孔配列構造を有するとは、細孔の配置が不規則であることを意味す

る (P. T. Tanev et al., Science, 267, p. 865 (1995)、S. A. Bagshaw et al., Science, 269, p. 1242 (1995)、R. Ryoo et al., J. Phys. Chem., 100, p. 17718 (1996) 参照)。また、前記キュービック構造は、 $Pm\bar{3}n$ 、 $Ia\bar{3}d$ 、 $Im\bar{3}m$ 又は $Fm\bar{3}m$ 対称性であることが好ましい。前記対称性とは、空間群の表記法に基づいて決定されるものである。

【0045】

このように本発明の発光材料中に細孔がある場合、その多孔体に後述する他の発光性化合物を吸着（物理的吸着及び／又は化学的結合）させることが可能となる。その場合、前述の蛍光分子から他の発光性化合物へのエネルギー移動が起こるようになり、その蛍光分子本来の発光波長とは異なる波長の発光が生じることとなる。それにより、導入する蛍光分子と発光性化合物との組み合わせに応じて多色発光が可能となる。また、このような多孔体の細孔壁に前述の周期構造を形成せしめれば、細孔壁中の蛍光分子から他の発光性化合物へより効率良くエネルギー移動が起こるようになり、異なる波長の強い発光を達成することが可能となる。さらに、このような多孔体の細孔内に後述する電荷輸送材料を導入することにより、細孔壁中の蛍光分子をより効率的に発光させることが可能となる。前記メソ多孔体を得るためには、本発明のモノマーに界面活性剤を添加して重縮合することが望ましい。前記モノマーが重縮合する際、添加した界面活性剤が鑄型となってメソ孔ができるからである。

【0046】

前記メソ多孔体を得る際に用いられる界面活性剤は、特に限定されるものではなく、陽イオン性、陰イオン性、非イオン性のうちのいずれであってもよく、具体的には、アルキルトリメチルアンモニウム、アルキルトリエチルアンモニウム、ジアルキルジメチルアンモニウム、ベンジルアンモニウム等の塩化物、臭化物、ヨウ化物あるいは水酸化物；脂肪酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリエチレンオキサイド系非イオン性界面活性剤、一級アルキルアミン等が挙げられる。これらの界面活性剤は、単独で又は二種以上混合して用いられる。

【0047】

上記の界面活性剤のうち、ポリエチレンオキサイド系非イオン性界面活性剤としては、疎水性成分として炭化水素基、親水性部分としてポリエチレンオキサイドをそれぞれ有するポリエチレンオキサイド系非イオン性界面活性剤等が挙げられる。このような界面活性剤としては、例えば、一般式 $C_nH_{2n+1}(OCH_2CH_2)_mOH$ で表され、 n が 10～30、 m が 1～30 であるものが好適に使用できる。また、このような界面活性剤としては、オレイン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸とソルビタンとのエステル、あるいはこれらのエステルにポリエチレンオキサイドが付加した化合物を用いることもできる。

【0048】

さらに、このような界面活性剤としては、トリブロックコポリマー型のポリアルキレンオキサイドを用いることもできる。このような界面活性剤としては、ポリエチレンオキサイド (EO) とポリプロピレンオキサイド (PO) からなり、一般式 $(EO)_x(PO)_y$ ($(EO)_x$ で表されるものが挙げられる。 x 、 y はそれぞれ EO、PO の繰り返し数を表すが、 x は 5～110、 y は 15～70 であることが好ましく、 x は 13～106、 y は 29～70 であることがより好ましい。上記のトリブロックコポリマーとしては、 $(EO)_{19}(PO)_{29}(EO)_{19}$ 、 $(EO)_{13}(PO)_{70}(EO)_{13}$ 、 $(EO)_5(PO)_{70}(EO)_5$ 、 $(EO)_{13}(PO)_{30}(EO)_{13}$ 、 $(EO)_{20}(PO)_{30}(EO)_{20}$ 、 $(EO)_{26}(PO)_{39}(EO)_{26}$ 、 $(EO)_{17}(PO)_{56}(EO)_{17}$ 、 $(EO)_{17}(PO)_{58}(EO)_{17}$ 、 $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$ 、 $(EO)_{80}(PO)_{30}(EO)_{80}$ 、 $(EO)_{106}(PO)_{70}(EO)_{106}$ 、 $(EO)_{100}(PO)_{39}(EO)_{100}$ 、 $(EO)_{19}(PO)_{33}(EO)_{19}$ 、 $(EO)_{26}(PO)_{36}(EO)_{26}$ が挙げられる。これらのトリブロックコポリマーは BASF 社、アルドリッチ社等から入手可能であり、また、小規模製造レベルで所望の x 値と y 値を有するトリブロックコポリマーを得ることができる。

【0049】

また、エチレンジアミンの2個の窒素原子にそれぞれ2本のポリエチレンオキサイド（EO）鎖—ポリプロピレンオキサイド（PO）鎖が結合したスターダイブロックコポリマーも使用することができる。このようなスターダイブロックコポリマーとしては、一般式 $((EO)_x(PO)_y)_2NCH_2CH_2N((PO)_y(EO)_x)_2$ で表されるものが挙げられる。ここでx、yはそれぞれEO、POの繰り返し数を表すが、xは5～110、yは15～70であることが好ましく、xは13～106、yは29～70であることがより好ましい。

【0050】

このような界面活性剤の中では、結晶性の高いメソ多孔体を得ることができることから、アルキルトリメチルアンモニウム $[C_pH_{2p+1}N(CH_3)_3]$ の塩（好ましくはハロゲン化物塩）を用いることが好ましい。また、その場合は、アルキルトリメチルアンモニウム中のアルキル基の炭素数は8～22であることがより好ましい。このようなものとしては、塩化オクタデシルトリメチルアンモニウム、塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、塩化テトラデシルトリメチルアンモニウム、臭化ドデシルトリメチルアンモニウム、臭化デシルトリメチルアンモニウム、臭化オクチルトリメチルアンモニウム、塩化ドシルトリメチルアンモニウム等が挙げられる。

【0051】

前記モノマーの重合体としてメソ多孔体を得る場合、前記界面活性剤を含有する溶液中で前記モノマーを重合反応せしめるが、その溶液中の界面活性剤の濃度は0.05～1mol/Lであることが好ましい。この濃度が前記下限未満であると細孔の形成が不完全となる傾向にあり、他方、前記上限を超えると未反応で溶液中に残留する界面活性剤の量が増大して細孔の均一性が低下する傾向にある。

【0052】

また、このようにして得られたメソ多孔体に含まれる界面活性剤を除去してもよい。このように界面活性剤を除去する方法としては、例えば、(i)界面活性剤に対する溶解度が高い有機溶媒（例えば、エタノール）中に前記メソ多孔体を浸漬して界面活性剤を除去する方法、(ii)前記メソ多孔体を300～1000℃で焼成して界面活性剤を除去する方法、(iii)前記メソ多孔体を酸性溶液に浸漬して加熱し、界面活性剤を水素イオンに交換せしめるイオン交換法、等を挙げることができる。

【0053】

また、このようなメソ多孔体は、特開2001-114790号公報等に記載の方法に準拠して得ることが可能である。

【0054】

（他の発光性化合物を更に備える発光材料）

本発明の発光材料が前記多孔体である場合、前述のように、その多孔体に他の発光性化合物を吸着（物理的吸着及び／又は化学的結合）させることが好ましい。このような他の発光性化合物としては、特に制限されず、ボルフィリン類、アントラセン類、アルミニウム錯体、希土類等の錯体等が挙げられる。また、多孔体に吸着される他の発光性化合物の量も特に制限されないが、多孔体100重量部に対して20～80重量部程度であることが一般的に好ましい。

【0055】

このような多孔体に吸着している他の発光性化合物を備えている場合、他の発光性化合物は多孔体表面、特に細孔内壁表面に吸着している。このような吸着は、他の発光性化合物と多孔体表面に存在する官能基との相互作用によって生じている物理的吸着であってもよいが、他の発光性化合物の一端が多孔体表面に存在する官能基と化学的に結合することによって固定化されていてもよい。なお、後者の場合、他の発光性化合物がその一端に、多孔体表面に存在する官能基と化学的に結合する官能基（例えば、トリアルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、モノアルコキシシリル基、トリクロロシリル基等）を備えていることが好ましい。

【0056】

多孔体に他の発光性化合物を吸着させる方法としては、他の発光性化合物を溶解せしめた有機溶剤溶液（例えば、ベンゼン、トルエン等）に多孔体を浸漬し、0～80℃程度の温度で1～24時間程度攪拌する方法が好適であり、それによって他の発光性化合物が多孔体に物理的吸着及び／又は化学的結合により吸着（固定化）されることとなる。

【0057】

（薄膜状である発光材料）

前記モノマーを重合せしめてなる重合体（前記一般式（1）で表される有機ケイ素化合物の重合体）の形態は、通常は粒子状であるが、薄膜状、更にはその薄膜を所定のパターンニングしたパターン状とすることも可能である。

【0058】

このように薄膜状の発光材料を得る場合、先ず、前記モノマーを酸性溶液（塩酸、硝酸等の水溶液又はアルコール溶液等）中で攪拌することにより反応（部分加水分解及び部分縮合反応）せしめてその部分重合体を含むゾル溶液を得る。このようなモノマーの加水分解反応はpHが低い領域で起こりやすいことから、系のpHを低くすることにより部分重合を促進することができる。このとき、pHは2以下であることが好ましく、1.5以下であることがより好ましい。また、その際の反応温度は15～25℃程度とすることができ、反応時間は30～90分程度とすることができ。

【0059】

次に、このゾル溶液を各種のコーティング方法で基板に塗布することにより、薄膜状の発光材料を作製することができる。なお、各種のコーティング方法としては、バーコーター、ロールコーター、グラビアコーター等を用いて塗布することができ、また、ディップコーティング、スピンコーティング、スプレーコーティング等も可能である。さらに、ゾルゲル溶液をインクジェット法により塗布することにより、基板にパターン状の発光材料を形成することも可能である。

【0060】

次いで、得られた薄膜を70～150℃程度に加熱して乾燥せしめ、前記部分重合体の縮合反応を進めて三次元的な架橋構造を形成させることが好ましい。得られる薄膜の平均膜厚は1μm以下であることが好ましく、0.1～0.5μmであることがより好ましい。膜厚が1μmを超える場合は、電界による発光効率が減少する傾向にある。

【0061】

なお、このような薄膜中に前述の周期構造を形成せしめれば、薄膜中の蛍光分子が周期構造を形成することによって薄膜からの発光強度をより向上させることができる。また、前記ゾル溶液に前述の界面活性剤を添加することにより、薄膜中に規則的な細孔構造を形成することが可能となる。このように薄膜が多孔体である場合、その多孔体に前記他の発光性化合物を吸着させることが可能となり、それによって蛍光分子本来の発光波長とは異なる波長の発光を生じさせることが可能となる。

【0062】

また、このような薄膜状の発光材料は、特開2001-130911号公報等に記載の方法に準拠して得ることが可能である。

【0063】

（層状物質である発光材料）

前記モノマーを重合せしめてなる重合体（前記一般式（1）で表される有機ケイ素化合物の重合体）の形態として、1層の厚さが10nm以下のナノシートが積層してなる層状物質とすることも可能である。すなわち、前記モノマーを前記界面活性剤の存在下で重合反応（加水分解及び縮合反応）せしめる際に、合成条件を制御することによりこのような層状物質を得ることができる。

【0064】

このように本発明の発光材料を層状物質にすると、溶媒に浸漬させることによってナノシートを膨潤させることが可能となり、薄膜（好ましくは1層の厚さが10nm以下のナ

ノシート)を容易に作製することができるようになる。

【0065】

(電荷輸送材料を更に備える発光材料)

本発明の発光材料は、前記モノマーを重合せしめてなる重合体(前記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物の重合体)に加えて更に電荷輸送材料を備えていてもよい。このような電荷輸送材料としては、正孔輸送材料と電子輸送材料がある。前者の正孔輸送材料としては、ポリ(エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(スルホン酸)[PEDOT/PSS]、ポリビニルカルバゾール(PVK)、ポリパラフェニレンビニレン誘導体(PPV)、ポリアルキルチオフェン誘導体(PAT)、ポリパラフェニレン誘導体(PPP)、ポリフルオレン誘導体(PDAF)、カルバゾール誘導体(PVK)等のポリマー系と、図1に示した各種の低分子系の正孔輸送材料が挙げられる。また、後者の電子輸送材料としては、アルミニウム錯体、オキサジアゾール、オリゴフェニレン誘導体、フェナンスロリン誘導体、シロール系化合物等が挙げられる。なお、このような電荷輸送材料の量は特に制限されないが、前記重合体100重量部に対して20~80重量部程度であることが一般的に好ましい。

【0066】

このような電荷輸送材料を前記の薄膜状の発光材料と組み合わせる場合、前記ゾル溶液に電荷輸送材料を混合し、基板に薄膜状に塗布すればよい。このように電荷輸送材料と組み合わせることにより、電気による効率的な発光が可能となる。なお、このような混合体の構造としては、電荷輸送材料のマトリックス中に前記重合体が海島状に分散している構造であっても、前記重合体と電荷輸送材料とが均一に分散している構造であってもよい。

【0067】

また、電荷輸送材料を前記の層状物質である発光材料と組み合わせる場合、層状物質を構成するナノシートを分離せしめて電荷輸送材料中に分散させることにより、電気による効率的な発光が可能となる。

【0068】

さらに、電荷輸送材料を前記の粒子状の発光材料と組み合わせる場合、この粒子を電荷輸送材料中に分散させることにより、電気による効率的な発光が可能となる。なお、このような粒子状の発光材料の平均粒径は、1 μ m以下であることが好ましく、光の散乱が起こらない100nm以下であることがより好ましい。

【実施例】

【0069】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0070】

<フェニルシリカ複合材料の合成と発光特性試験>

(実施例1)

イオン交換水(500g)と6規定NaOH水溶液(40g, 200mmol NaOH)の混合液にオクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド(ODTMA、 $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3Cl]$ 、東京化成製)(16.665g, 47.88mmol)を50~60℃で溶解させた。その溶液に1,4-ビストリエトキシシリルベンゼン(BTEB、アズマックス製)(20g, 49.67mmol)を激しく攪拌しながら室温で加えた。その混合液を超音波器に20分かけて、分離していた疎水性のBTEBを水溶液中に分散させ、室温で20時間攪拌し続けた。その溶液を95℃で20時間オイルバス中に静置した。生成した白い沈殿をろ過して乾燥することにより、界面活性剤を含んだ状態のメソ多孔体の前駆物質(8.22g)を得た。1gの前駆物質を9gの36% HCl 水溶液を加えたエタノール(250ml)に分散させ、70℃で8時間加熱攪拌することにより、前駆物質中の界面活性剤を溶媒で抽出して、0.69gのフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体(Ph-HMM-c)を得た。

【0071】

(実施例2)

水50gと $NaOH$ 4gの混合溶液を攪拌し、その中にBTEB2gを素早く入れた。その後20分間超音波にかけた。この時点で溶液が濁り始めた。そして常温で24時間攪拌をすると半透明な

液体となった。その後98℃で20時間還流静置した。温度をかけてから溶液が白く濁り始め、その後徐々に沈殿物が生じてきた。その沈殿をろ過して、室温で乾燥して白色の粉末であるフェニルシリカ複合材料(Ph-Si)を得た。

【0072】

(実施例3)

トリブロックコポリマーであるpoly(ethylene oxide)₂₀-poly(propylene oxide)₇₀-poly(ethylene oxide)₂₀；(P123：Mav=5800)としてアズマックス製のものを使用した。0.99gのP123を36mlのイオン交換水に溶解させた後、200mlの塩酸(36wt%)を加えた。0℃(氷浴中)においてこの溶液にBTEB1.01gを加え、1時間攪拌した後、35℃で20時間、加熱攪拌した。これを密閉容器に移し、100℃で24時間、さらに加熱した。室温まで放冷した後、ろ過、洗浄、乾燥させ、界面活性剤を含んだ状態のメソ多孔体の前駆物質を得た。この前駆物質を60倍量のエタノールに分散させ、1時間以上攪拌した後、ろ過、乾燥した後、空气中、350℃で2時間焼成することにより0.3gのフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体(Ph-HMM-a)を得た。

【0073】

実施例1で得られたPh-HMM-cと実施例2で得られたPh-SiのX線回折パターンを図2に示す。テンプレートとしてC₁₈TMA⁺Cl⁻を添加して合成したPh-HMM-cにおいては、2θ=1~3°にメソ構造(2Dヘキサゴナル)を示すピークとともに、骨格内のベンゼンの周期性を示す7.6、3.8、2.5nmのピークが確認できた。界面活性剤を添加せずに合成したPh-Siはメソ構造を示すピークは見られなかったが、骨格内のベンゼンの周期性を示すピークは確認できた。また、それぞれの細孔構造を調べるために、N₂吸着等温線を測定した。図3にPh-HMM-cのN₂吸着等温線を示す。吸着等温線はIV型であり、典型的なメソ多孔体構造を有していることが確認され、細孔径と比表面積はそれぞれ、3.0nm、835m²/gであった。しかしながら、Ph-Siにおいては比表面積は小さく、メソ細孔を有していないことが確認できた。以上の結果より、Ph-HMM-cは細孔構造及びベンゼンの周期構造をともに有し、Ph-Siは細孔構造はないが、骨格にベンゼンの周期構造を有した材料であることが確認できた。

【0074】

一方、図4に実施例3において酸性条件下で合成したPh-HMM-aのX線回折パターンを示す。2θ=0.5~1°にメソ構造を(2Dヘキサゴナル)を示すピークが見られた。しかし、骨格内のベンゼンの周期性を示すピークは見られなかった。また、図3に示したN₂吸着等温線はIV型であり、典型的なメソ多孔体構造を有していることが確認され、細孔径、比表面積はそれぞれ、6.3nm、773m²/gであった。以上の結果から、酸性条件下でP123をテンプレートとして合成したPh-HMM-aは、規則的な細孔構造を有しているものの、細孔骨格内のベンゼンの周期性はないことが確認できた。

【0075】

実施例1~3における合成条件並びに得られた試料の構造について表1に示す。

【0076】

【表1】

実施例	試料名	合成条件		構 造	
		界面活性剤	酸/塩基性	メソ構造	ベンゼン周期性
1	Ph-HMM-c	C18TMACl	塩基性	○	○
2	Ph-Si	なし	塩基性	×	○
3	Ph-HMM-a	P123	酸性	○	×

【0077】

図5に、実施例2で得られたPh-SiのSEM写真を示す。この物質の粒径は約100nmであ

ることが確認できた。また、Ph-Siは500℃まで構造を保持することが熱重量分析により確認された。

【0078】

実施例1～3で得られた各試料の可視吸収スペクトルを図6に示す。Ph-HMM-aの吸収スペクトルはブロードで、最大吸収波長(λ_{\max})は285nmであった。またその吸収末端は550nm(2.3eV)の長波長まで観測された。一方、Ph-HMM-cの吸収スペクトルはPh-HMM-aの λ_{\max} と同じ285nmと240nmに大きな吸収が見られた。ピーク幅はPh-HMM-aに比べ狭く、吸収末端は310nm(4.0eV)であった。なお、Ph-HMM-aにおいても240nmのピークは存在していると考えられるが、ピークがブロードなため、280nmと重なっているものとする。またPh-Siにおいては、Ph-HMM-cと同様な吸収スペクトルが得られたことから、この吸収スペクトルの差は各試料の細孔構造ではなく、骨格中のベンゼンの周期性に強く依存するとしていることが確認された。

【0079】

図7には実施例1～3で得られた各試料の蛍光スペクトルを示す。メソ細孔構造を有しているものの、骨格中にベンゼンの周期性がほとんどないPh-HMM-aにおいては、強い蛍光を示さなかった。これはPh-HMM-aの以下の特性から説明できる。まず、Ph-HMM-aにおいては、UV吸収末端が長く、ブロードであったということから、励起状態において様々なエネルギー準位が存在していることが予想される。そのため、260nmで励起された後、基底状態に戻るときに、様々な準位を経るためにその蛍光が弱くなったと考えられる。また骨格内のベンゼンの規則性が低いためにエキシマーが形成されることによる消光や、熱となってエネルギーが系の外へ出てしまった可能性も考えられる。

【0080】

一方、メソ細孔構造を有し、骨格内にベンゼンの周期性も有するPh-HMM-c、並びにメソ細孔を持たないがベンゼン周期性を有するPh-Siにおいては、微弱な励起光であっても、発した蛍光の強度は強かった。また、UV-vis吸収スペクトルにより280nmに鋭い吸収が見られたが、興味深いことに310nm以上の吸収波長は観測されなかった。基底状態および励起状態間での準位が縮退していること、つまりそれぞれのバンドが狭くなっていることを示している。このような理由によって、骨格内のフェニル基の規則的な配列により、フェニル基でのエネルギー移動が安定的に起っていることが確認された。また、Ph-HMM-cとPh-Siにおいて、微弱な励起光にも関わらず蛍光を示した別の理由として量子井戸効果が挙げることができる。つまり、Ph-HMM-cとPh-Siはともにフェニル基とシリケート層が交互に並んだ規則的な構造を形成していることから、260nmで励起したとき、吸収エネルギーが高いシリケート層には励起されず、フェニル基の層のみに光が作用する。その励起されたフェニル基の層が光吸収に寄与しないシリケート層に挟まれているために、光がフェニル基層内に閉じ込められ、その結果ベンゼンシリカが強い蛍光を発したとも考えられる。

【0081】

＜ビフェニルシリカ複合材料の合成と発光特性試験＞

(実施例4～5)

イオン交換水(3.3mol)と6規定NaOH水溶液(30.4mmol)の混合液にODTMA(3.2mmol)を50～60℃で溶解させた。その溶液に4,4'-ビストリエトキシシリルビフェニル(BTEBP、アズマックス製)(2.5mmol)を激しく攪拌しながら室温に加え、更に室温で20時間攪拌し続けた。その溶液を95℃で22時間オイルバス中に静置した。生成した白い沈殿をろ過して乾燥することにより、界面活性剤を含んだ状態のメソ多孔体の前駆物質(BiPh-HMM-c-s)を得た。0.75gの前駆物質を3.1gの2M塩酸水溶液を加えたエタノール(150ml)に分散させ、室温で8時間攪拌することにより、前駆体中の界面活性剤を溶媒で抽出して、ビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体(BiPh-HMM-c)を得た。

【0082】

(実施例6)

水(120ml)とNaOH(6g)の混合溶液を攪拌し、その中にBTEBP2gを素早く入れた。その後20分間超音波にかけた。この時点で溶液はまだ透明のままでBTEBPと水が二層に分離してい

た。そして常温で24時間攪拌をすることで均一な透明な溶液となった。その後98℃で72時間還流静置した。24時間後以降からは白濁し始め、沈殿が起きてきた。固形分をろ過した後、室温で乾燥して、粉末であるビフェニルシリカ複合材料(BiPh-Si-Base)を得た。

【0083】

(実施例7)

水36g(2mol)に12N HClを2ml添加した酸性溶液に、BTEBP0.6g(1.25mmol)を加え、氷浴中で1時間攪拌した。35℃で24時間攪拌し、ろ過、洗浄後、白色粉末を得た。合成の混合比はBTEBP:H₂O:HCl=1:412:4.8であった。この白色粉末を空气中、300℃で2時間焼成することによって、目的のビフェニルシリカ複合材料(BiPh-Si-Acid)を得た。

【0084】

(実施例8～9)

BTEBP(1.2g)をP123(0.99g)と2N塩酸水溶液(40ml)の混合溶液に激しく攪拌しながら加えた。混合温度は30℃とした。この混合液を30℃で20時間攪拌した後、室温で48時間放置した。次に、この混合液をテフロン製のオートクレーブに入れて、100℃で24時間加熱した。固形分をろ過して、室温で乾燥することにより界面活性剤を含んだ状態のメソ多孔体の前駆物質(BiPh-HMM-a-s)を得た。この前駆物質0.5gをエタノール(200ml)と2N塩酸水溶液(0.5g)の混合液に加え、室温で8時間攪拌した。この操作もう1回繰り返して、界面活性剤を完全に除去したビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体(BiPh-HMM-a)を得た。

【0085】

実施例4で得られたBiPh-HMM-cのX線回折パターンを図8に、実施例5で得られたBiPh-HMM-c-sのX線回折パターンを図9に示す。いずれも、 $2\theta=1\sim3^\circ$ にメソ構造(2Dヘキサゴナル)を示すピークとともに、骨格内のビフェニルの周期性を示す1.19nmのピークが確認できた。また、実施例4で得られたBiPh-HMM-cの細孔内構造を調べるために、N₂吸着等温線を測定した結果を図10に示す。吸着等温線はIV型であり、典型的なメソ多孔体構造を有していることが確認された。BiPh-HMM-cの細孔径と比表面積はそれぞれ、3.0nm、709m²/gであった。

【0086】

実施例6で得られたBiPh-Si-BaseのX線回折パターンを図11に、実施例7で得られたBiPh-Si-AcidのX線回折パターンを図12に示す。これらにおいては、低角側のメソ構造を示すピークが見られず、ビフェニルの周期性を示す1.19nmのピークのみ見られた。このことから、界面活性剤なしで合成したビフェニルシリカ複合材料も、ビフェニル基が規則的に配列した構造を有することが確認された。実施例6で得られたBiPh-Si-BaseのSEM写真を図13に示す。このSEM写真から、実施例6で得られたBiPh-Si-Baseの1次粒子径は100nm以下と非常に小さいことが確認された。

【0087】

実施例8で得られたBiPh-HMM-aのX線回折パターンを図14に、実施例9で得られたBiPh-HMM-a-sのX線回折パターンを図15に示す。界面活性剤を用いて酸性条件で合成したBiPh-HMM-aとBiPh-HMM-a-sは、 $2\theta=0.5\sim1^\circ$ にメソ構造を示す明瞭なピークが見られたが、骨格内のビフェニルの周期性を示すピークは小さかった。実施例8で得られたBiPh-HMM-aの窒素吸着等温線を図16に示した。比表面積は926m²/gと高かった。細孔径は5.5nmであった。以上の結果から、酸性条件下でP123をテンプレートとして合成した試料は、規則的な細孔構造を有しているが、細孔骨格のビフェニルの周期性は低いことが確認できた。

【0088】

実施例4～9における合成条件並びに得られた試料の構造について表2に示す。

【0089】

【表 2】

実施例	試料名	合成条件		構 造		
		界面活性剤	酸/塩基性	メソ構造	ビフェニル周期性	界面活性剤の除去
4	BiPh-HMM-c	C18TMACl	塩基性	○	○	○
5	BiPh-HMM-c-s	C18TMACl	塩基性	○	○	×
6	BiPh-Si-Base	なし	塩基性	×	○	—
7	BiPh-Si-Acid	なし	酸性	×	○	—
8	BiPh-HMM-a	P123	酸性	○	△	○
9	BiPh-HMM-a-s	P123	酸性	○	△	×

【0090】

実施例 8 で得られた BiPh-HMM-a と実施例 4 で得られた BiPh-HMM-c の可視吸収スペクトルを図 17 及び図 18 にそれぞれ示す。BiPh-HMM-a の吸収スペクトルはブロードで、最大吸収波長 (λ_{\max}) は 300nm であった。またその吸収末端は 600nm の長波長まで観測された。一方、BiPh-HMM-c の吸収スペクトルは BiPh-Hmm-a の λ_{\max} と同じ 303nm に大きな吸収が見られた。ピーク幅は BiPh-HMM-a に比べ狭く、吸収末端は 325nm であった。なお、BiPh-HMM-a においても 240nm のピークは存在していると考えられるが、ピークがブロードなため、280nm と重なっているものと考えられる。

【0091】

図 19 に実施例 4 ～ 9 で得られた各試料に対し、300nm の励起光で測定した蛍光スペクトルを示す。ビフェニルの規則性の低いメソ多孔体 BiPh-HMM-a は強い蛍光を示さなかった。しかし、高いビフェニルの周期構造を有するメソ多孔体 BiPh-HMM-c においては、強い蛍光を示した。BiPh-HMM-c については、試料に励起光 (250nm) を照射した時に青く光るのが確認された。ビフェニル ($C_6H_5-C_6H_5$) と比較すると、BiPh-HMM-c の蛍光強度の増加と最大発光波長の可視光側へのレッドシフトが確認された。またベンゼンシリカと比較した場合、 π 共役の違いによる最大発光波長がレッドシフト、および蛍光強度の増加も見られた。これは蛍光強度の増加はビフェニレンの量子収率 (0.69) がベンゼン (0.29) より高いためであると考えられる。

【0092】

一方、メソ細孔内に界面活性剤を含有したままの Ph-HMM-a-s と BiPh-HMM-c-s は、界面活性剤を除去したメソポーラス物質よりも強い蛍光を示することが分かった。これはテンプレート (界面活性剤) がメソ細孔内に導入されたままであることによって、酸素がビフェニル基に接触できず、酸素による消光が抑えられたためと考える。

【0093】

また、テンプレートなしで合成した BiPh-Si はどちらとも強い蛍光強度を示した。しかし、酸性条件で合成した BiPh-Si-Acid の方が BiPh-Si-Base よりも蛍光強度は強かった。これは酸性条件で合成した BiPh-Si-Acid は BiPh-Si-Base よりもビフェニルの配向が高いためと考えられる。

【0094】

＜薄膜状発光材料の合成と発光特性試験＞

(実施例 10)

エタノール (EtOH) 2g に、イオン交換水 0.09g、2N 塩酸水溶液 10 μ l を添加し、均一溶液とした。この溶液に、BTEBP 0.6g を攪拌しながら加えた。1 時間室温下で攪拌した後、界面活性剤である Brij76 ($C_{18}H_{37}(EO)_{10}$) 0.43g を 2g の EtOH に溶解させた溶液を添加して、更に 1 時間攪拌し、透明なゾルゲル溶液を得た。ゾルゲル溶液の組成は、BTEBP : Brij76 : H_2O : HCl : EtOH = 1 : 0.48 : 4 : 0.016 : 69.4 であった。このゾルゲル溶液をディップコート法に

よってガラス基板上にこの溶液をコートし、均一なコート膜（膜厚：450nm）を得た。なお、ディップ条件は、ディップ速度2cm/min、浸漬時間2分とした。

【0095】

実施例10で得られたビフェニルシリカ複合材料の薄膜（BiPh-HMMc-s-film）のX線回折パターン、蛍光スペクトル、並びに254nmのバックライトを照射した時の薄膜の発光状態を示す写真を図20、図21及び図23にそれぞれ示す。X線回折パターンには $d=6.4\text{nm}$ に強いピークが観察され、規則的なメソ構造が存在することが確認された（図20）。しかし、ビフェニルの周期構造に対応する $d=1.19\text{nm}$ のピークは観察されなかった。蛍光スペクトルには380nmを中心に強い発光が確認された（図21）。また、薄膜に254nmのライトを照射すると青く光るのが確認された（図23）。

【0096】

（実施例11～13）

エタノール（EtOH）2g、イオン交換水0.09gの混合溶媒に、2N HClを10 μl 添加した。この溶液に、BTEBP0.6gを激しく攪拌しながら添加し、室温下で30分攪拌した。ここに、界面活性剤であるBrij76（ $\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{EO})_{10}$ ）0.43gを2gのEtOHに溶解させた溶液を加え、更に30分攪拌し、透明なゾルゲル溶液を得た。ゾルゲル溶液の組成は、BTEBP:Brij76:H₂O:HCl:EtOH=1:0.48:4:0.016:69.44であった。このゾルゲル溶液を2.65gのEtOHで希釈し、溶液Aを調製した。一方、ポリビニルカルバゾール（PVK）

0.01gを5gのテトラヒドロフランに溶解させ、溶液Bを調製した。

【0097】

得られるPVK含有ビフェニルシリカ複合材料の薄膜（PVK/Bp-HMM膜）におけるPVKとBp-HMMの含有割合（固形分）が表3に示す組成（重量基準）となるように、所定量の溶液A、Bを混合して混合溶液を調製し、得られた混合溶液を回転数3000rpm、回転時間30sでスピコートを行うことによって、ガラス基板上に均一なコート膜（膜厚：100～300nm）を得た。なお、実施例11においては2.65gのEtOH希釈を行わず、ディップコート法によってコート膜を調製した。

【0098】

【表3】

実施例	PVK/ Bp-HMM 固形分	膜厚(nm)
11	0/1	≒450
12	1/1	≒100
13	3.2/1	≒300

【0099】

実施例11で得られた試料1、実施例12で得られた試料2、実施例13で得られた試料3にそれぞれ254nmのバックライトを照射した時の薄膜の発光状態を示す写真を図23に示す。いずれの試料においても強い発光が確認された。実施例11～13で得られた試料1～3のそれぞれの蛍光スペクトルを図24に示した。

【0100】

＜従来の発光材料との発光特性の比較試験＞

（比較例1～3）

本発明の発光材料と従来からある代表的な発光材料の発光スペクトルとを比較するため、従来からある代表的な発光材料として以下の3種類の発光材料を用いた。これらの発光物質の粉末とガラス基板に形成したコート膜（膜厚：200nm）を用意した。なお、コート膜については、各発光材料をスパッタ法により製膜した。

比較例1：Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl]benzidine(NPB)

比較例2：4,4'-Bis(9-carbazolyl)-biphenyl(CBP)

比較例3：Poly(9-vinylcarbazole)(PVK)。

【0101】

実施例5で得られたビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体（界面活性剤含有、BiPh-HMM-c-s）の粉末と、比較例1～3の発光材料の粉末の蛍光スペクトルを測定し、得られた結果を図25に示す。なお、励起波長はBiPh-HMM-c-sに対しては300nm、CBP、NBP、PVKに対しては365nmとした。

【0102】

また、実施例10で得られたビフェニルシリカ複合材料の薄膜（BiPh-HMM-c-s-film）と、比較例1～3の発光材料の薄膜の蛍光スペクトルを測定し、得られた結果を図26に示す。なお、励起波長はBiPh-HMM-c-s-filmに対しては300nm、CBP、NBP、PVKに対しては256nmとした。

【0103】

図25及び図26に示した結果を比較すると、本発明の発光材料であるBiPh-HMM-c-s及びBiPh-HMM-c-s-filmのいずれも、従来の発光材料と同等あるいはそれ以上に強く発光していることが確認された。

【0104】

<モノマー溶液の発光特性との比較試験>

（比較例4）

ジクロロメタンとモノマー試薬である1,4-ビストリエトキシシリルベンゼン（BTEB）とを図27に示す各混合割合（単位はmM）で混合した溶液を調製し、その試料溶液の蛍光スペクトルを測定した。得られた結果を図27に示す。

【0105】

（比較例5）

ジクロロメタンとモノマー試薬である1,4-ビストリエトキシシリルビフェニル（BTEBP）とを図28に示す各混合割合（単位はmM）で混合した溶液を調製し、その試料溶液の蛍光スペクトルを測定した。得られた結果を図28に示す。

【0106】

BTEBとBTEBPともに蛍光強度において極大を示す濃度があった。その極大となる濃度前後での消光の原因は、試料の濃度が高い時では濃度消光であり、試料濃度が薄い時では分子数のそのものの発光の減少によるものである。

【0107】

（比較例6）

ジクロロメタンとモノマー試薬であるSi源を含まないベンゼンとを図28に示す各混合割合（単位はmM）で混合した溶液を調製し、その試料溶液の蛍光スペクトルを測定した。得られた結果を図29に示す。

【0108】

（比較例7）

ジクロロメタンとモノマー試薬であるSi源を含まないビフェニレンとを図30に示す各混合割合（単位はmM）で混合した溶液を調製し、その試料溶液の蛍光スペクトルを測定した。得られた結果を図30に示す。

【0109】

図31に示す最大蛍光強度と濃度との関係から明らかなように、ベンゼンとビフェニレンの最大発光強度は、Si源を含んでいるBTEBとBTEBPよりもともに低かった。これは置換基による影響であると考えられる。

【0110】

また、すべての試料の最大発光波長（ λ_{max} ）を濃度に対してプロットした結果を図32に示す。シリカ源を有するBTEBとBTEBPの最大発光波長は、低濃度において大きくブルーシフトした。にもかかわらずベンゼンとビフェニレンではその現象は見られなかった。この違いはBTEBとBTEBPの置換基がエトキシ基を有しているために、高濃度においては分子会合体を形成することによる影響であると考えられる。

【0111】

次に、実施例5で得られたビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体 (BiPh-HMM-c-s) の粉末と実施例9で得られたビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体 (BiPh-HMM-a-s) の粉末とモノマーであるBTEBPの溶液の蛍光スペクトルを測定し、その結果を図33に示す。その結果、実施例5で得られたビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体の蛍光強度がモノマー溶液の最大蛍光強度よりも約10倍高く、実施例9で得られたビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体の蛍光強度もモノマー溶液の最大蛍光強度より高いことが確認できた。

【0112】

図34には、BTEBP溶液の蛍光強度の濃度変化と、実施例5及び9で得られたビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体の蛍光強度の濃度変化との比較を示す。なお、BiPh-HMM中のビフェニル基密度は、1000mMのビフェニル濃度に相当する。1000mMのビフェニルモノマーでは完全に濃度消光が起こっているにもかかわらず、ビフェニルが規則的に配列した実施例5で得られたビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体 (BiPh-HMM-c-s) では強い蛍光を示すことが確認された。一方、ビフェニルの規則構造が見られない実施例9で得られたビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体 (BiPh-HMM-a-s) ではBTEBP溶液と同程度の蛍光強度しか示さず、BiPh-HMM-c-sの強い蛍光にはビフェニルの特異な配列構造が影響していることが確認された。

【0113】

＜層状フェニルシリカ複合材料の合成と発光特性試験＞

(実施例14)

イオン交換水(500g)と6規定NaOH水溶液(40g, 200mmol NaOH)の混合液にODTMA(16.665g, 47.88mmol)を50~60℃で溶解させた。その溶液にBTEB(20g, 49.67mmol)を激しく攪拌しながら室温で加えた。その混合液を超音波器に20分かけて、分離していた疎水性のBTEBを水溶液中に分散させ、室温で20時間攪拌し続けた。固形分をろ過して乾燥し、層状フェニルシリカ複合材料(9.5g)を得た。

【0114】

図35に得られた層状フェニルシリカ複合材料の粉末X線回折パターンを示す。 $2\theta=10^\circ$ 以下の低角域に、 $d=37.2\text{\AA}$ と 18.6\AA の明確な回折ピークが観察されたことから、この物質は層状構造をしていることが確認された。更に、広角域には $d=4.2\text{\AA}$ のピークが観察されることから、フェニル基が規則的に配列した構造が形成されていることが確認された。

【0115】

図36に得られた層状フェニルシリカ複合材料の ^{29}Si MAS NMRスペクトルを示す。 $d=-72.7$ と -81.2ppm に2本のシグナルが観察されるが、それぞれは $\text{T2}[\text{SiC}(\text{OH})(\text{OSi})_2]$ と $\text{T3}[\text{SiC}(\text{OSi})_3]$ に帰属される。これらの結果から、得られた層状フェニルシリカ複合材料は図37に示したように、1枚のフェニルシリカのシートの厚さが約 10\AA の層状構造をしていることが確認された。また、図38に示した蛍光スペクトル(励起光波長: 260nm)から明らかなように、得られた層状フェニルシリカ複合材料は強い蛍光を示すことが確認された。

【0116】

＜層状ビフェニルシリカ複合材料の合成と発光特性試験＞

(実施例15)

4.5gのODTMAを水50mlに溶解させ、 $800\mu\text{l}$ の6規定NaOH水溶液を加えた。この溶液を氷冷により4℃に冷却してから2gのBTEBPを加え、超音波処理を20分を行い、氷冷しながら24時間攪拌を行った。白色の沈殿が生成したので、それをろ過により回収し、乾燥して層状ビフェニルシリカ複合材料(8.9g)を得た。

【0117】

図39に得られた層状ビフェニルシリカ複合材料の粉末X線回折パターンを示す。図39に示したXRDパターンから、この試料は層間距離が 30.0\AA の層状構造をしていることが確認された。この層間距離は、ちょうど界面活性剤のモノレイヤーと架橋有機シランからなる層状構造に相当していた。

【0118】

次に、得られた層状ピフェニルシリカ複合材料（0.08 g）にトルエン（10 μ l）を垂らし、再度粉末X線回折パターンを測定した。図40に示したXRDパターンから明らかに、層間の拡張が観察された。このことから、得られた層状ピフェニルシリカ複合材料においては、ピフェニルシリカのナノシートをばらばらに分散させることが可能であることが確認された。また、図41に示した蛍光スペクトル（励起光波長：300nm）から明らかに、得られた層状ピフェニルシリカ複合材料は強い蛍光を示すことが確認された。

【0119】

<アントラセンの導入と発光特性試験>

（実施例16～18）

9,10-ビストリエトキシシリルアントラセン（BTEA）はアズマックスから購入したものを使用した。実施例1で得られたフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体（Ph-HMM-c）を用い、その細孔表面の-OH基にBTEAを以下の方法によって修飾せしめた。すなわち、トルエン溶媒（65ml）にBTEA（0.1～0.8 g）を溶解させた後、その中にPh-HMM-c（1 g）を分散させ、50℃で5時間攪拌した。次いで、室温まで放置した後、濾過し、得られた固体をアセトン、ジエチルエーテルで洗浄して乾燥させ、少し黄色みがかった粉末を得た。このようにして、Ph-HMM-c 1gに対して表4に示すようにBTEAの濃度を変えて、Ant/Ph-HMM0.1（実施例16）、Ant/Ph-HMM0.2（実施例17）、Ant/Ph-HMM0.8（実施例18）の3種類のアントラセンを固定化したフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体を得た。

【0120】

【表4】

	BTEAの仕込量/1g Ph-HMM-c
実施例16：Ant/Ph-HMM 0.1	0.1 g
実施例17：Ant/Ph-HMM 0.2	0.2 g
実施例18：Ant/Ph-HMM 0.8	0.8 g

【0121】

図42に、実施例16～18で得られた各試料及び実施例1で得られたPh-HMM-cのX線回折パターンを示す。どの試料においも $2\theta = 2 \sim 5^\circ$ にヘキサゴナル構造を示す d_{10} 、 d_{11} 、 d_{20} のピークが見られ、規則的なメソ構造が構築されていることが確認できた。また、 $2\theta = 10 \sim 40^\circ$ において骨格のフェニル基が周期的に配列していることを示す3つのピークも見られ、結晶性の骨格構造が確認できた。以上の結果から、BTEAを導入することによってピーク強度の低下が見られたものの、細孔構造及び骨格の周期性を保持したままBTEAを導入できたことが確認された。なお、BTEAの導入量のより少ないAnt/Ph-HMM 0.1及びAnt/Ph-HMM 0.2も同様のX線回折パターンを示し、細孔構造及び骨格の周期性を保持したままBTEAを導入できた。

【0122】

実施例1で得られたPh-HMM-cの N_2 吸着等温線を図43に、実施例16で得られた試料の N_2 吸着等温線を図44に、実施例17で得られた試料の N_2 吸着等温線を図45に、実施例18で得られた試料の N_2 吸着等温線を図46にそれぞれ示す。これらの N_2 吸着等温線に基づいて、実施例16～18で得られた各試料及び実施例1で得られたPh-HMM-cの比表面積をBET法により、中心細孔直径をBJH法により、細孔容量をt-plot法によりそれぞれ算出し、得られた結果を表5に示す。

【0123】

【表 5】

	比表面積 (m ² /g)	中心細孔直径 (nm)	細孔容量 (cc/g)
実施例 1 : Ph-HMM	935	3.0	0.36
実施例 16 : Ant/Ph-HMM 0.1	830	2.9	0.33
実施例 17 : Ant/Ph-HMM 0.2	743	2.9	0.25
実施例 18 : Ant/Ph-HMM 0.8	516	2.5	0.20

【0124】

図43～46に示した全ての試料においてメソ多孔体特有のIV型の吸着等温線を示しており、中心細孔直径が2.5から3nmの均一な細孔を有していることが確認された。また、BTEAの導入量の増加にしたがって比表面積、細孔容量が低下しており、かつ中心細孔直径が小さくなっていた。これは、アントラセンが細孔内に導入されたことに起因していると考えられる。

【0125】

Ph-HMMにBTEAを導入した実施例18の試料の¹³C-CP-NMRの結果を図47に示す。BTEAを導入していないPh-HMMのみのNMRの結果と比較すると、60ppm付近に見られるピーク(*)以外は同じであり、BTEA自体のピークはほとんど確認されなかった。

【0126】

また、Ph-HMMにBTEAを導入した実施例18の試料の²⁹Si-MAS-NMRの結果を図48に示す。²⁹Si-MAS-NMRでは60～70ppm付近にBTEAのアントラセン由来のピークと70～80ppm付近にPh-HMMのベンゼン由来のピークがそれぞれ確認された。このことから、70ppm付近ではアントラセンのT³とベンゼンのT²サイトが重なっていることが確認された。また、100～120ppmのQサイトのピークが見られないことから、芳香環とSiは切断されておらず、構造が保持されていることも確認された。

【0127】

次に、BTEAを固定したPh-HMMの光特性を調べるために、吸収スペクトル(反射法)及び蛍光スペクトルを測定した。実施例1で得られたPh-HMM-cの吸収スペクトルを図49に、実施例16で得られた試料の吸収スペクトルを図50に、実施例17で得られた試料の吸収スペクトルを図51に、実施例18で得られた試料の吸収スペクトルを図52にそれぞれ示す。Ph-HMMではベンゼンの吸収(260～280nm)が見られたのに対し、BTEA固定後ではベンゼンの吸収の他に350～400nmにアントラセンの吸収が確認された。一方、Ph-HMMとBTEAとの物理混合物の吸収スペクトル(図示せず)においてはアントラセンのピークがシャープで長波長側にシフトしており、BTEAを固定化したものとは傾向が異なっていた。これは、Ph-HMMにBTEAのアントラセンが化学結合していることによって生じた差であると考えられ、単なる物理混合ではないことが確認された。

【0128】

次に、Ph-HMMに固定されたBTEAの量を吸収スペクトルにより定量した。なお、試料をそのまま測定した場合はスペクトルの反射が強すぎて正確なスペクトルが得られないため、ブランクとなる硫酸バリウムで希釈してスペクトル測定を行った。すなわち、先ず、Ph-HMMと硫酸バリウムを種々の割合で混合した試料の反射スペクトルを測定した。硫酸バリウム2gに対してPh-HMM0.03gとした時に、フェニル基特有の2つのピークが270～290nmに見られたが、それ以上の混合比では吸収が飽和に近くなり2つのピークが不明瞭になった。そこで、硫酸バリウム2gに対してPh-HMMを0.0300gで混合して吸収スペクトルを測定することとした。

【0129】

続いて、BTEAの検量線を作成するため、所定量(0.0011～0.0146g)のBTEAをPh-HMM/BaSO₄(0.03g/2g)に混合した試料を調製した。そして、ベンゼンとアントラセンの吸収ピークの極大値比を用いてKubelka-Munk関数でプロットした。その結果を図53に示す。プ

ロットは零点を通るよい直線関係を示した。よってこの検量線を使って定量することとした。なお、Kubelka-Munk関数式は、 $K/S=(1-R_{\infty})^2/2R_{\infty}$ {式中、 R_{∞} はアントラセンの吸収ピークの極大値(Max 390 nm)、Kは吸収係数、Sは散乱係数を示す。} である。

【0130】

また、この検量線からBTEA量が増加するにしたがって反射スペクトルにおけるBTEAのピーク極大値が増加していることが確認された。そこで、実際にBTEAを固定した試料の吸収スペクトル(図50～図52)のBTEAのピーク極大値から、図53に示す検量線を用いてBTEAが固定されたBTEAの量を算出した。その結果を表6に示す。

【0131】

【表6】

Ant/Ph-HMM 0.1	2 %
Ant/Ph-HMM 0.2	4 %
Ant/Ph-HMM 0.8	6 %

BTEA/(BTEA+Ph-HMM) (mol %)

【0132】

次に、ベンゼンからアントラセンへのエネルギー移動を調べるため、蛍光スペクトルの測定を行った。まず、ベンゼンからアントラセンへのエネルギー移動を観察するのに適した波長を以下のようにして確認した。すなわち、図54に示すBTEAのモノマーでの吸収スペクトルの結果より、BTEAは260nmで吸収は持っておらず、450nm付近にアントラセン由来の吸収を有していることが確認された。また、図55は、励起波長260nmにおけるPh-HMM及びBTEAの蛍光スペクトルであるが、Ph-HMMの蛍光スペクトルにおいては320nm付近に大きなピークを示したが、BTEAの蛍光スペクトルはピークが見られないことが確認された。そのため、励起波長260nmはベンゼンからアントラセンへのエネルギー移動を観察するのに適した波長であることが確認された。

【0133】

次に、実施例16～18で得られた各試料に対して励起波長260nmで蛍光スペクトルを測定した結果を図56に示す。BTEA導入後の試料ではフェニル基、アントラセンそれぞれのピークが320nm、430nmにそれぞれ見られた。これは、BTEAがPh-HMMの細孔内に固定されたことを示している。また、BTEAの導入量が増えるにしたがってアントラセンのピークが大きくなり、かつフェニル基のピークが小さくなった。Ph-HMMの量そのものに変化はないことから、上記の事実からフェニル基からアントラセンへのエネルギーの受け渡しが行われていたことが確認された。

【0134】

以上の結果から、フェニルシリカ複合材料のメソ多孔体(Ph-HMM-c)の細孔内にアントラセン前駆体(BTEA)を導入することができ、それによってフェニル基からアントラセンへのエネルギー移動が起きていることが確認された。

【0135】

<ポルフィリンの導入と発光特性試験>

(実施例19～20)

実施例1で得られたフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体(Ph-HMM-c)及び実施例4で得られたビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体(BiPh-HMM-c)を用いた。そして、アルミニウムポルフィリン錯体(AI-TPPEt)(0.32g)をベンゼン(100ml)中に溶解させ、その中に実施例1及び実施例4で得られたメソ多孔体(1g)を加え、遮光下で24℃で24時間攪拌して各メソ多孔体にAI-TPPEtを物理吸着せしめた。得られた粉末を十分にエタノール及びベンゼンで洗いながらろ過し、赤色の粉末を得た。それぞれをAI-TPPEt/Ph-HMM(実施例19)、AI-TPPEt/BPh-HMM(実施例20)とした。

【0136】

Ph-HMM-c、BiPh-HMM-c、Al-TPPEt/Ph-HMM及びAl-TPPEt/BPh-HMMのX線回折パターンを図57に示す。テンプレートとしてODTMA ($C_{18}TMA^+Cl^-$) を添加して合成したPh-HMM-cとBiPh-HMM-cにおいては、 $2\theta=1\sim3^\circ$ にメソ構造(2Dヘキサゴナル)を示すピークとともに、骨格内のベンゼンの周期性を示す0.76と1.19nmのピークが確認された。TPPEtをメソ細孔内に導入したAl-TPPEt/Ph-HMMとAl-TPPEt/BPh-HMMにおいてもPh-HMM-c及びBiPh-HMM-cと同じ位置にピークが見られたことから、吸着処理によってPh-HMM-c及びBiPh-HMM-cの構造が壊れていないことが確認された。

【0137】

次に、Al-TPPEt/Ph-HMMのUV-visスペクトルを図58に、Al-TPPEt/BPh-HMMのUV-visスペクトルを図59にそれぞれ示す。260～320nm付近にメソポーラスシリカ壁面のベンゼンとビフェニルの $\pi-\pi^*$ 遷移に帰属される吸収が見られた。そして400～700nmの間では、Al-TPPEtのSoretバンドとQバンドに帰属される吸収スペクトルが見られ、複合体においてはそれらの両方が確認された。なお、メソ細孔内でのAl-TPPEtの会合状態はAl-TPPEtのSoretバンドのシフトにより見積もることができる。Al-TPPEt/Ph-HMMとAl-TPPEt/BPh-HMMにおけるAl-TPPEtのSoretバンドはそれぞれ406と413nmとなり、クロロホルム中で会合状態をもたないバンド(422nm)よりブルーシフトしていた。この結果は、Ph-HMM-c及びBiPh-HMM-c中においてAl-TPPEtはH会合体を形成していることを示している。このようなH会合体を形成する要因としては、細孔内に規則的に並んだ疎水部に疎水性であるポルフィリンが並んで吸着されているためであると考えられる。

【0138】

また、Al-TPPEt/Ph-HMMとAl-TPPEt/BPh-HMMとを比較した場合、前者の方がAl-TPPEtのSoretバンドのブルーシフトが大きかった。この結果から、Ph-HMM-cの細孔壁面がよりH会合体を取りやすくなっていることが確認された。これは、BiPh-HMM-cの疎水部の幅がPh-HMM-cよりも広いため、Al-TPPEtが傾いて吸着してH会合体を取りにくくなっているためであると推察される。

【0139】

次に、Al-TPPEt/Ph-HMM複合体の蛍光スペクトルを図60に示す。260nmの光でPh-HMM-cを励起すると300nm付近に強い蛍光がみられたが、Al-TPPEtを導入した複合体では消光していた。また、Al-TPPEt/BPh-HMM複合体の蛍光スペクトルを図61に示す。この場合も、300nmの光でBiPh-HMM-cを励起すると380nm付近に強い蛍光がみられたが、Al-TPPEtを導入した複合体では消光していた。このような結果は、Ph-HMM-c及びBiPh-HMM-cからAl-TPPEtへエネルギー移動したことを示している。しかしながら、Al-TPPEtに由来する蛍光は励起光の2倍波に隠れてしまうか若しくは遠赤外に吸収を持つため、本装置では検出できなかったものと考えられる。

【0140】

そこで紫外光ランプ(254nm)で照射しながら、Al-TPPEt粉末、Al-TPPEt/Ph-HMM粉末、Ph-HMM-c粉末、BiPh-HMM-c粉末及びAl-TPPEt/BPh-HMM粉末の発光状態を観察し、それらの粉末の発光状態を示す写真を図62～図66にそれぞれ示す。図62～図66に示した結果から、Al-TPPEtを担持した試料(Al-TPPEt/Ph-HMM及びAl-TPPEt/BPh-HMM)のみが発光していることが確認された。この事実も、Ph-HMM-c及びBiPh-HMM-cからAl-TPPEtへのエネルギー移動が生じていることを示している。

【0141】

以上の結果から、Ph-HMM-cからAl-TPPEtへのエネルギー移動の機構について以下のように考察する。すなわち、メソ細孔にAl-TPPEtが存在しているために二つの分子は近い距離にあり、この距離に依存したエネルギー移動のペランモデルが適応できる。ペランモデルは剛体溶液中や固相におけるエネルギー移動を考察するときによく用いられる。このモデルにおいてはスペクトルの重なりは重要ではなく、ドナーの消光空間にアクセプターが存在する時、エネルギー移動が効率的に起きるというモデルである。今回の複合体の系では、ドナーであるPh-HMM-cの壁面にAl-TPPEtがH会合体として吸着している。故に十分にPh-HMM-cの消光空間にAl-TPPEtが存在し、Ph-HMM-cからAl-TPPEtへのエネルギー移動が効率

的に起こったと考えられる。

【0142】

このように、フェニルシリカ複合材料及びビフェニルシリカ複合材料からメソ細孔中のアルミニウムポルフィリンへ効率よくエネルギー移動することが確認できた。光エネルギーを得たポルフィリンは、CO₂の固定や高分子合成等の様々な応用が期待できる。また、紫外線領域に蛍光を発するフェニルシリカ複合材料及びビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体に様々な蛍光材料を吸着させることにより、自在に蛍光の色やエネルギーを制御することが可能となる。

【0143】

<耐熱性試験>

実施例10で得られたビフェニルシリカ複合材料の薄膜(BiPh-HMMc-s-film)と、比較のための従来の膜状蛍光物質{Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl]benzidine(NPB)及び4,4'-Bis(9-carbazolyl)-biphenyl(CBP)}とを150℃の電気炉中に30分放置した後に、熱処理後の薄膜の外観を肉眼により観察した。

【0144】

実施例10で得られたBiPh-HMMc-s-filmにおいてはその薄膜の透明性に何ら変化はなかったのに対し、比較のための従来の膜状蛍光物質(NPB及びCBP)はいずれも白濁してしまっていた。このような白濁は蛍光物質の結晶化によるものと考えられる。この結果から、本発明の発光材料は耐熱性に優れていることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0145】

以上説明したように、本発明によれば、発光効率が向上し、また濃度消光による発光輝度の低下が抑制されて高輝度発光が可能となり、更に耐熱性にも優れた長寿命の有機系の発光材料を提供することが可能となる。

【0146】

したがって、本発明は、従来は十分な発光輝度及び発光効率が得られなかった有機系の発光材料の発光効率を向上せしめ、濃度消光による発光輝度の低下を招くことなく長期間に渡って高輝度発光を維持せしめる技術として非常に有用である。

【図面の簡単な説明】

【0147】

【図1】 各種の低分子系の正孔輸送材料を示す図面である。

【図2】 実施例1で得られたPh-HMM-cと実施例2で得られたPh-SiのX線回折パターンを示すグラフである。

【図3】 実施例1～3で得られた試料のN₂吸着等温線を示すグラフである。

【図4】 実施例3で得られたPh-HMM-aのX線回折パターンを示すグラフである。

【図5】 実施例2で得られたPh-SiのSEM写真である。

【図6】 実施例1～3で得られた各試料の可視吸収スペクトルを示すグラフである。

【図7】 実施例1～3で得られた各試料の蛍光スペクトルを示すグラフである。

【図8】 実施例4で得られたBiPh-HMM-cのX線回折パターンを示すグラフである。

【図9】 実施例5で得られたBiPh-HMM-c-sのX線回折パターンを示すグラフである。

【図10】 実施例4で得られたBiPh-HMM-cのN₂吸着等温線を示すグラフである。

【図11】 実施例6で得られたBiPh-Si-BaseのX線回折パターンを示すグラフである。

【図12】 実施例7で得られたBiPh-Si-AcidのX線回折パターンを示すグラフである。

【図13】 実施例6で得られたBiPh-Si-BaseのSEM写真である。

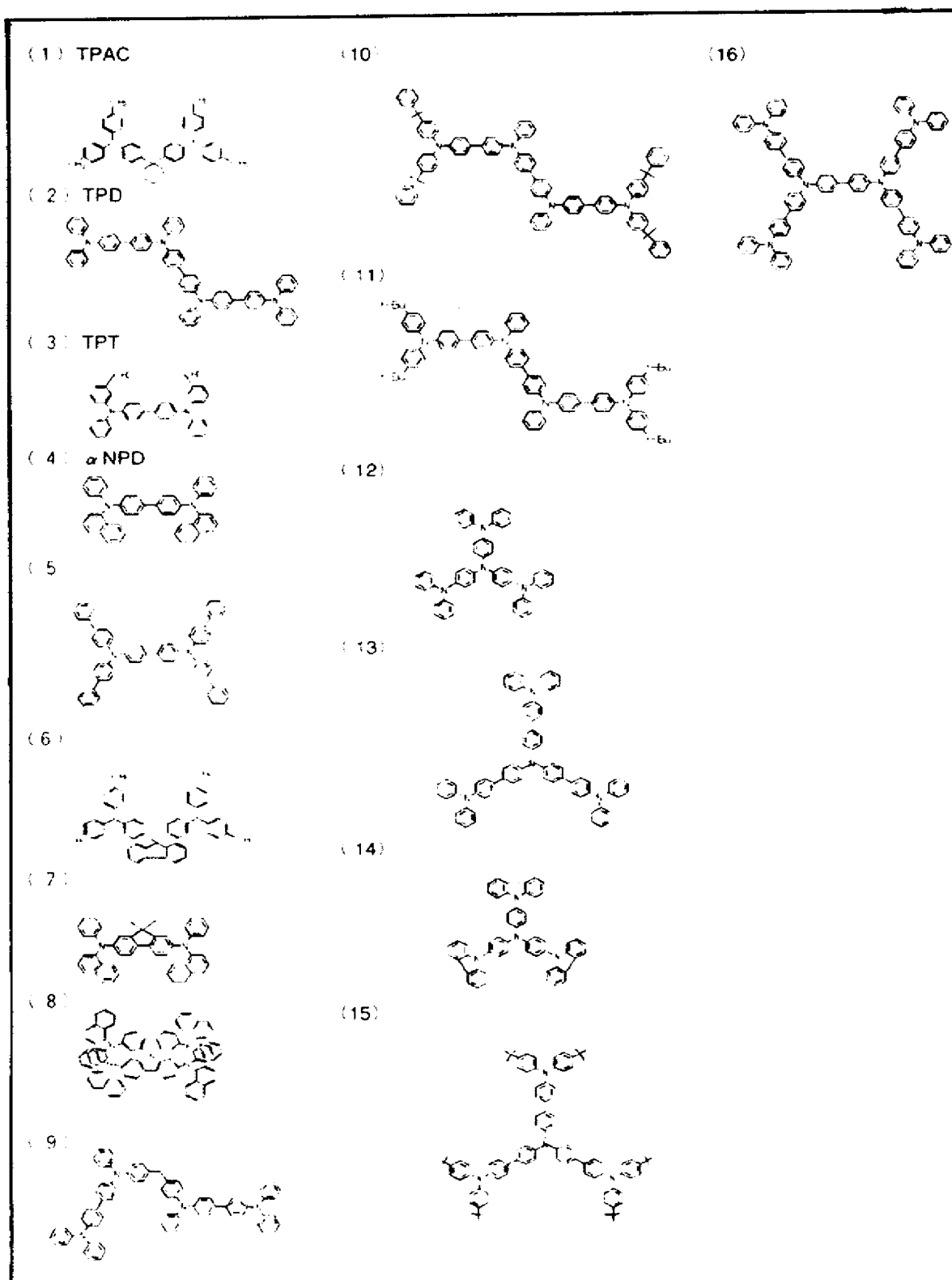
【図14】 実施例8で得られたBiPh-HMM-aのX線回折パターンを示すグラフである。

【図15】 実施例9で得られたBiPh-HMM-a-sのX線回折パターンを示すグラフである。

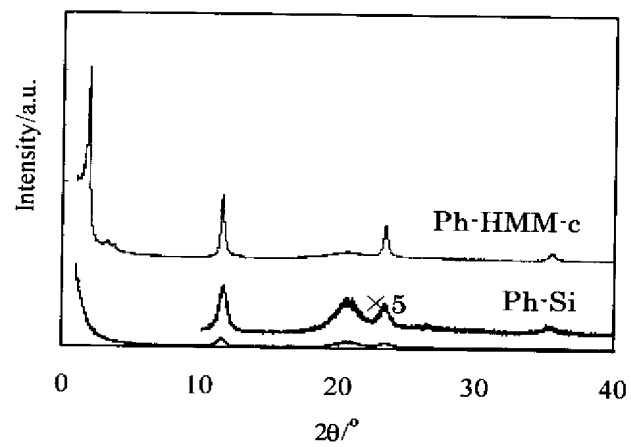
【図16】 実施例8で得られたBiPh-HMM-aの窒素吸着等温線を示すグラフである。

- 【図 1 7】 実施例 8 で得られたBiPh-HMM-aの可視吸収スペクトルを示すグラフである。
- 【図 1 8】 実施例 4 で得られたBiPh-HMM-cの可視吸収スペクトルを示すグラフである。
- 【図 1 9】 実施例 4 ～ 9 で得られた各試料の蛍光スペクトルを示すグラフである。
- 【図 2 0】 実施例 1 0 で得られたBiPh-HMMc-s-filmのX線回折パターンを示すグラフである。
- 【図 2 1】 実施例 1 0 で得られたBiPh-HMMc-s-filmの蛍光スペクトルを示すグラフである。
- 【図 2 2】 実施例 1 0 で得られたBiPh-HMMc-s-filmの薄膜の発光状態を示す写真である。
- 【図 2 3】 実施例 1 1 ～ 1 3 で得られた試料 1 ～ 3 の薄膜の発光状態を示す写真である。
- 【図 2 4】 実施例 1 1 ～ 1 3 で得られた試料 1 ～ 3 のそれぞれの蛍光スペクトルを示すグラフである。
- 【図 2 5】 実施例 5 で得られた発光材料の粉末と比較例 1 ～ 3 の発光材料の粉末の蛍光スペクトルを示すグラフである。
- 【図 2 6】 実施例 1 0 で得られた発光材料の薄膜と比較例 1 ～ 3 の発光材料の薄膜の蛍光スペクトルを示すグラフである。
- 【図 2 7】 BTEB溶液の蛍光スペクトルを示すグラフである。
- 【図 2 8】 BTEBP溶液の蛍光スペクトルを示すグラフである。
- 【図 2 9】 ベンゼン溶液の蛍光スペクトルを示すグラフである。
- 【図 3 0】 ビフェニレン溶液の蛍光スペクトルを示すグラフである。
- 【図 3 1】 最大蛍光強度と濃度との関係を示すグラフである。
- 【図 3 2】 最大発光波長 (λ_{max}) を濃度に対してプロットした結果を示すグラフである。
- 【図 3 3】 実施例 5 及び 9 で得られた発光材料及びBTEBPの溶液の蛍光スペクトルを示すグラフである。
- 【図 3 4】 実施例 5 及び 9 で得られた発光材料及びBTEBP溶液の蛍光強度の濃度変化を示すグラフである。
- 【図 3 5】 実施例 1 4 で得られた層状フェニルシリカ複合材料の粉末X線回折パターンを示すグラフである。
- 【図 3 6】 実施例 1 4 で得られた層状フェニルシリカ複合材料の ^{29}Si MAS NMRスペクトルを示すグラフである。
- 【図 3 7】 実施例 1 4 で得られた層状フェニルシリカ複合材料の構造を示す模式図である。
- 【図 3 8】 実施例 1 4 で得られた層状フェニルシリカ複合材料の蛍光スペクトルを示すグラフである。
- 【図 3 9】 実施例 1 5 で得られた層状ビフェニルシリカ複合材料の粉末X線回折パターンを示すグラフである。
- 【図 4 0】 実施例 1 5 で得られた層状ビフェニルシリカ複合材料にトルエンを垂らした状態の粉末X線回折パターンを示すグラフである。
- 【図 4 1】 実施例 1 5 で得られた層状ビフェニルシリカ複合材料の蛍光スペクトルを示すグラフである。
- 【図 4 2】 実施例 1 6 ～ 1 8 で得られた各試料及び実施例 1 で得られたPh-HMM-cのX線回折パターンを示す
- 【図 4 3】 実施例 1 で得られたPh-HMM-cの N_2 吸着等温線を示すグラフである。
- 【図 4 4】 実施例 1 6 で得られた試料の N_2 吸着等温線を示すグラフである。
- 【図 4 5】 実施例 1 7 で得られた試料の N_2 吸着等温線を示すグラフである。
- 【図 4 6】 実施例 1 8 で得られた試料の N_2 吸着等温線を示すグラフである。

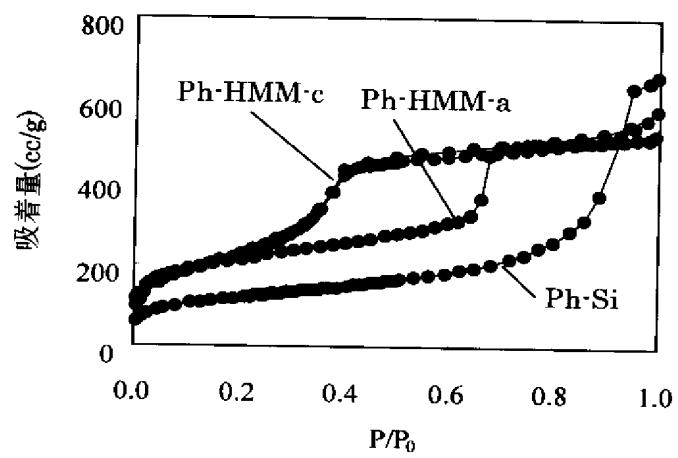
- 【図 4 7】 実施例 1 8 の試料の ^{13}C -CP-NMRの結果を示すグラフである。
- 【図 4 8】 実施例 1 8 の試料の ^{29}Si -MAS-NMRの結果を示すグラフである。
- 【図 4 9】 実施例 1 で得られたPh-HMM-cの吸収スペクトルを示すグラフである。
- 【図 5 0】 実施例 1 6 で得られた試料の吸収スペクトルを示すグラフである。
- 【図 5 1】 実施例 1 7 で得られた試料の吸収スペクトルを示すグラフである。
- 【図 5 2】 実施例 1 8 で得られた試料の吸収スペクトルを示すグラフである。
- 【図 5 3】 BTEAの検量線を示すグラフである。
- 【図 5 4】 BTEAのモノマーでの吸収スペクトルを示すグラフである。
- 【図 5 5】 励起波長260nmにおけるPh-HMM及びBTEAの蛍光スペクトルを示すグラフである。
- 【図 5 6】 実施例 1 6 ～ 1 8 で得られた各試料に対して励起波長260nmで蛍光スペクトルを測定した結果を示すグラフである。
- 【図 5 7】 Ph-HMM-c、BiPh-HMM-c、Al-TPPEt/Ph-HMM及びAl-TPPEt/BPh-HMMのX線回折パターンを示すグラフである。
- 【図 5 8】 Al-TPPEt/Ph-HMMのUV-visスペクトルを示すグラフである。
- 【図 5 9】 Al-TPPEt/BPh-HMMのUV-visスペクトルを示すグラフである。
- 【図 6 0】 Al-TPPEt/Ph-HMMの蛍光スペクトルを示すグラフである。
- 【図 6 1】 Al-TPPEt/BPh-HMMの蛍光スペクトルを示すグラフである。
- 【図 6 2】 Al-TPPEt粉末の発光状態を示す写真である。
- 【図 6 3】 Al-TPPEt/Ph-HMM粉末の発光状態を示す写真である。
- 【図 6 4】 Ph-HMM-c粉末の発光状態を示す写真である。
- 【図 6 5】 BiPh-HMM-c粉末の発光状態を示す写真である。
- 【図 6 6】 Al-TPPEt/BPh-HMM粉末の発光状態を示す写真である。



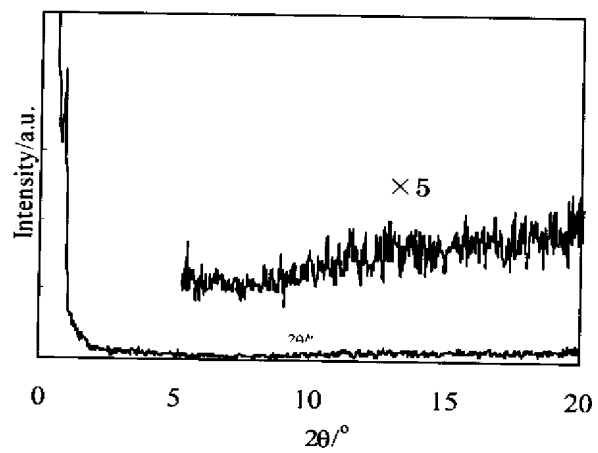
【 図 2 】



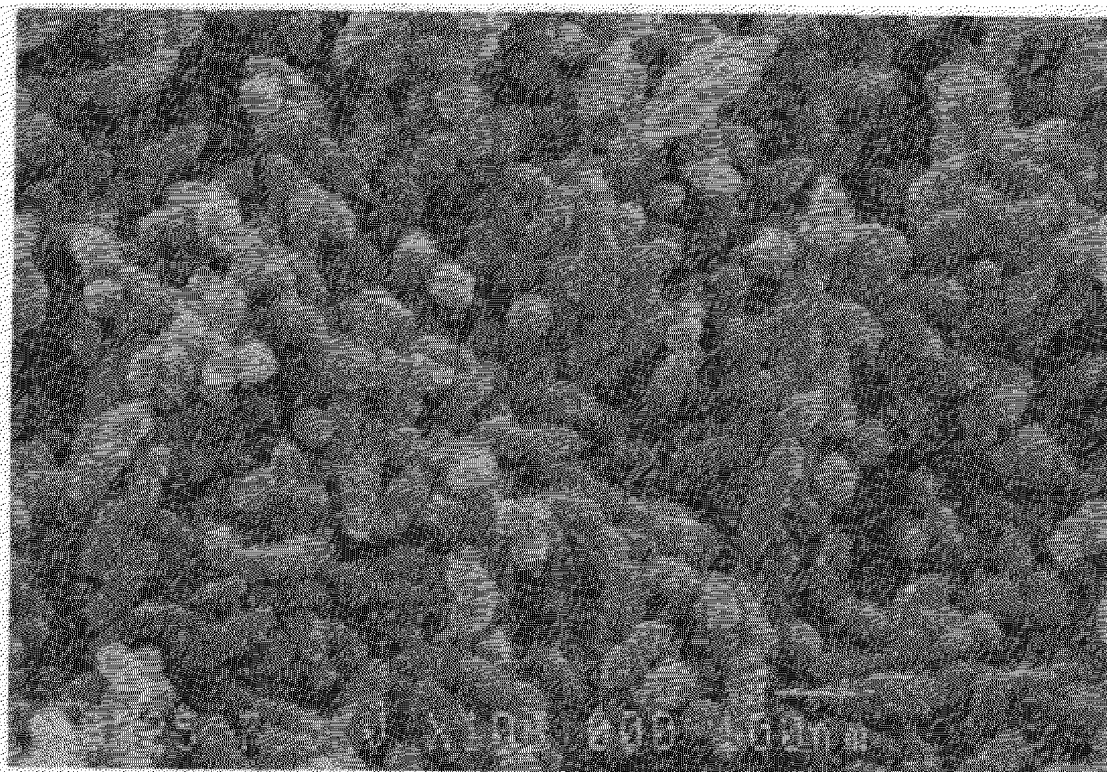
【 図 3 】



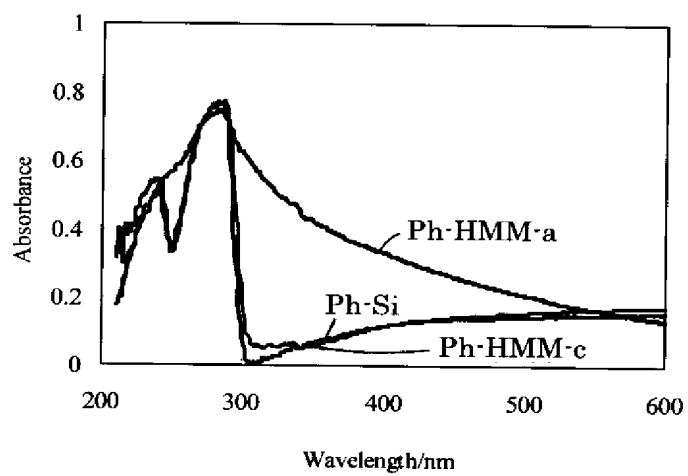
【 図 4 】



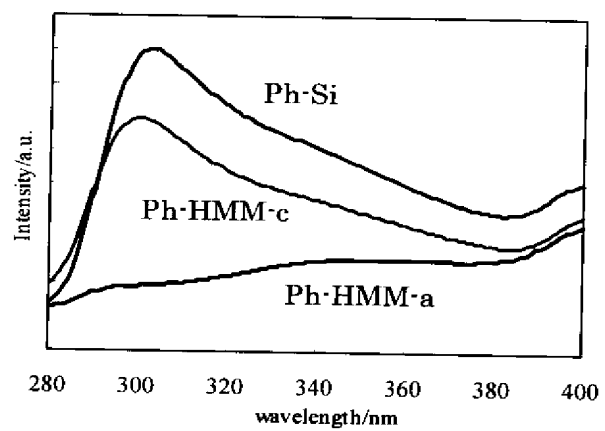
【図 5】



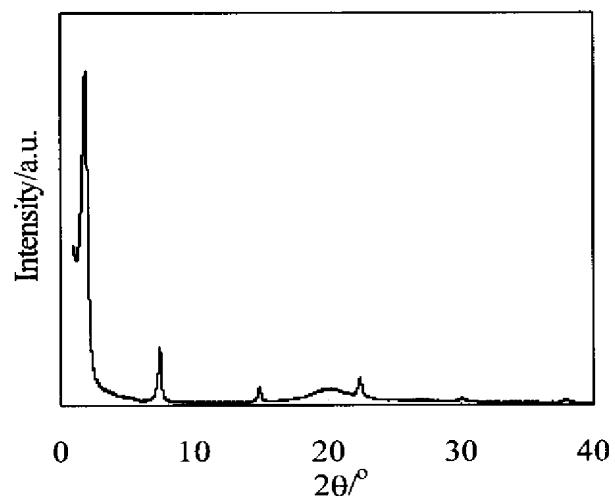
【図 6】



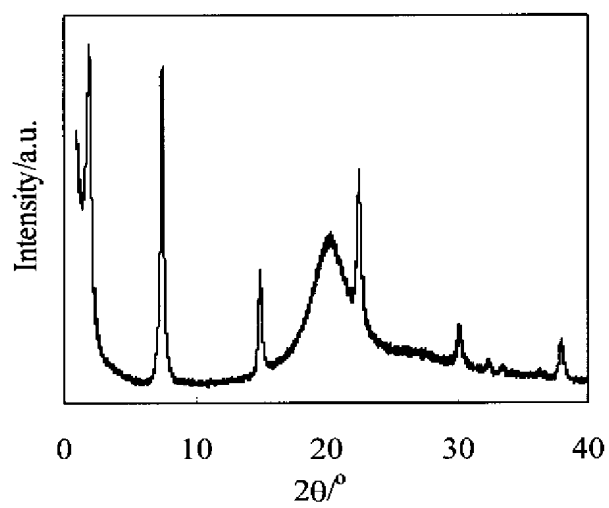
【图 7】



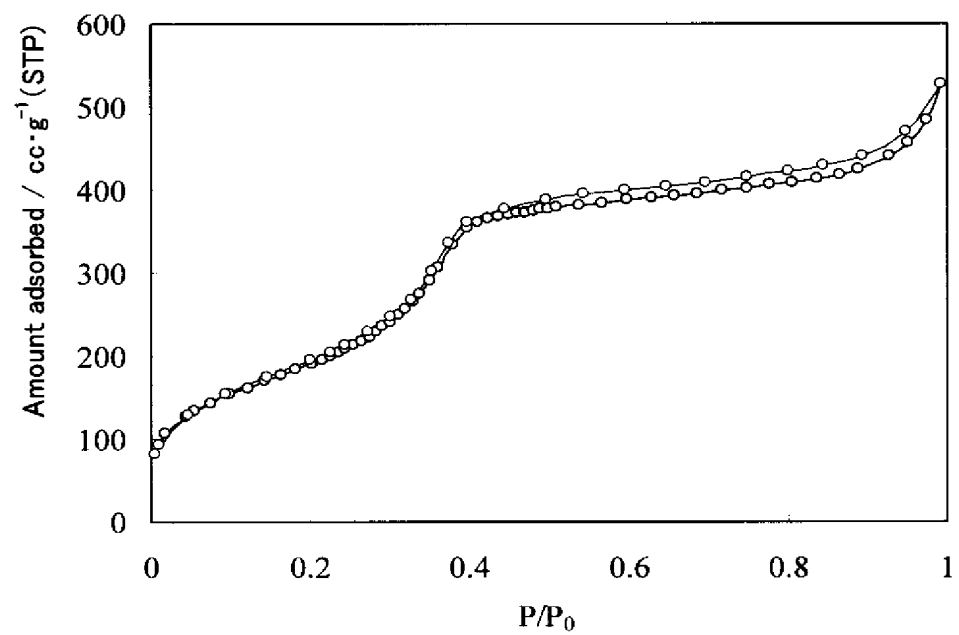
【图 8】



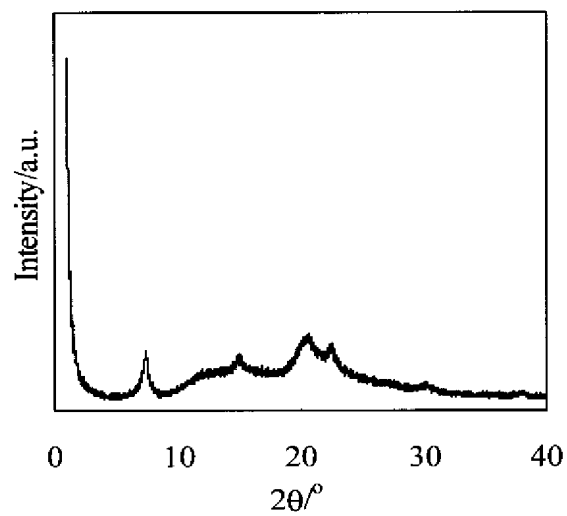
【图 9】



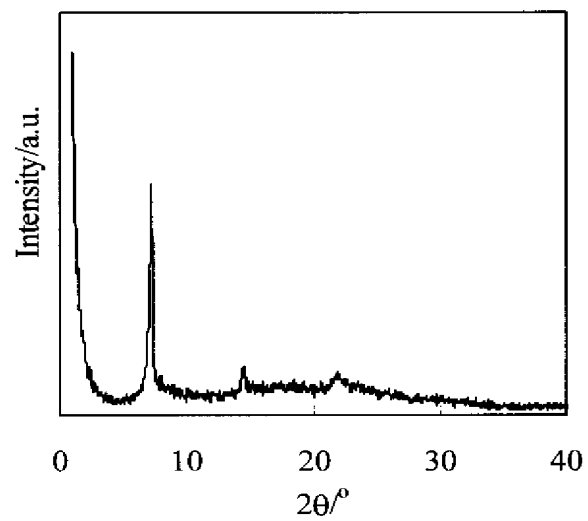
【 1 0 】



【 1 1 】



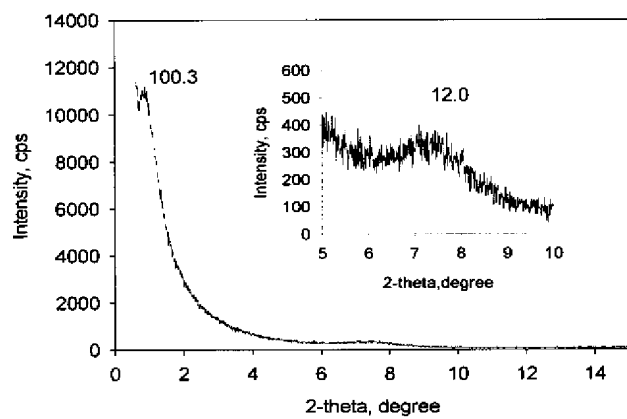
【 図 1 2 】



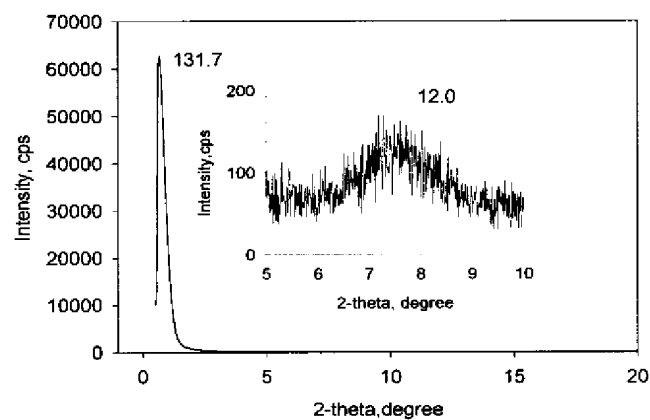
【 図 1 3 】



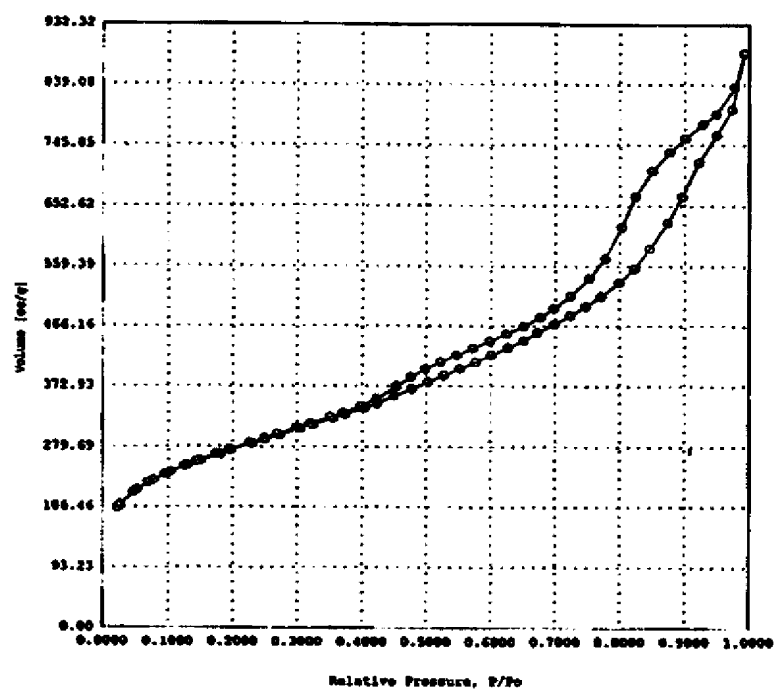
【 図 1 4 】



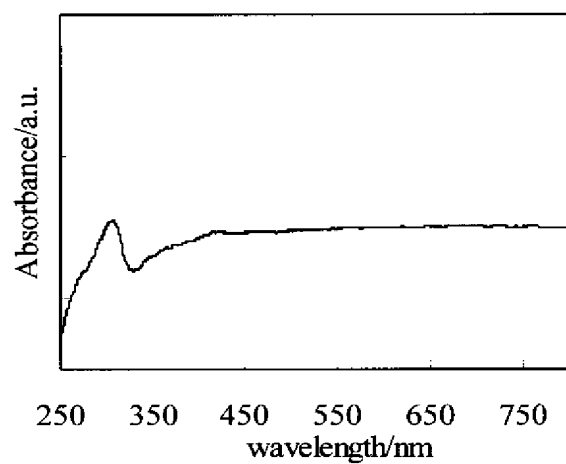
【 図 1 5 】



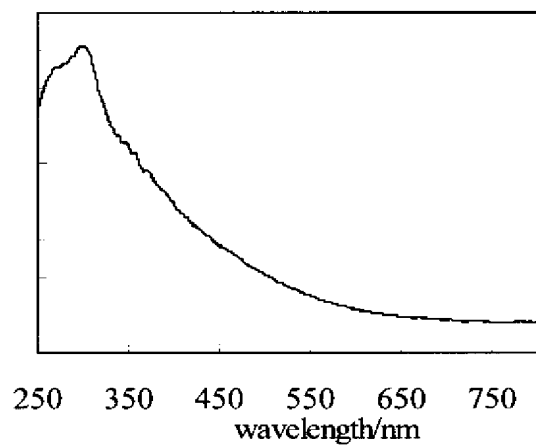
【 図 1 6 】



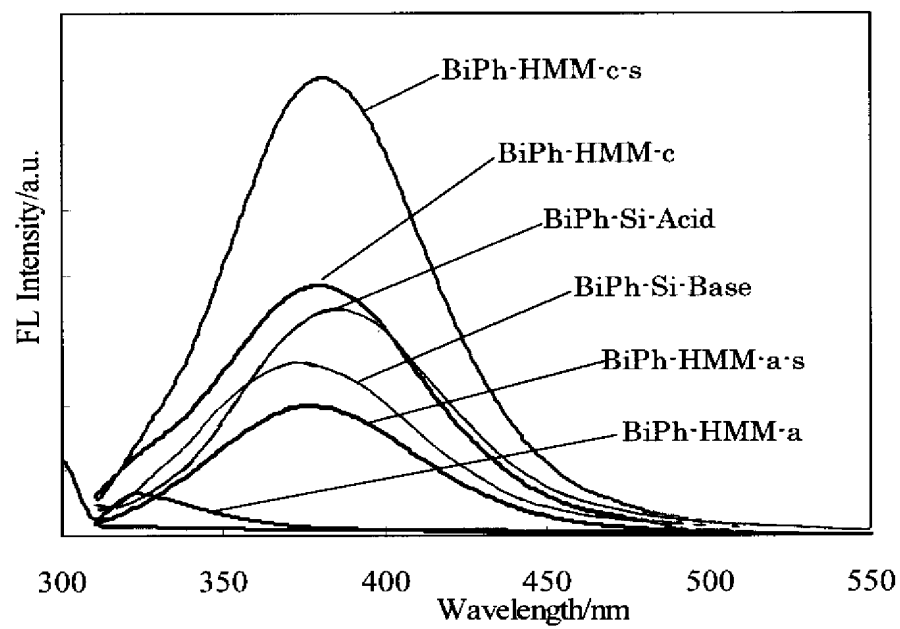
【 図 1 7 】



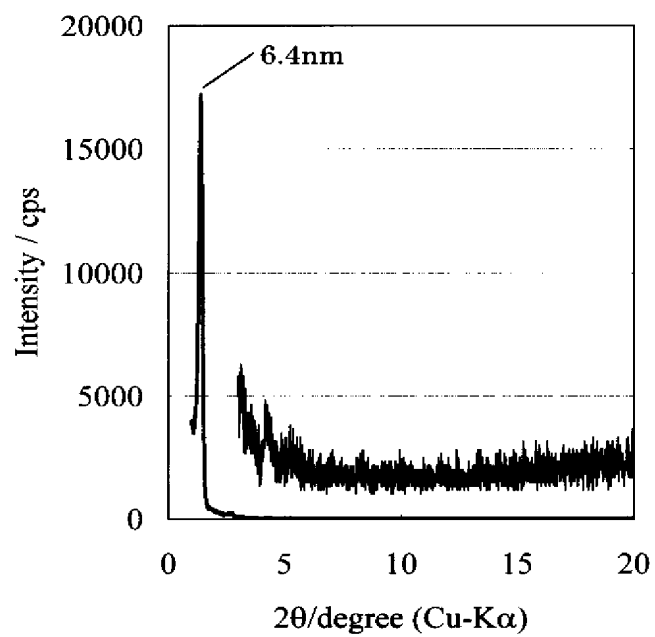
【图 1 8】



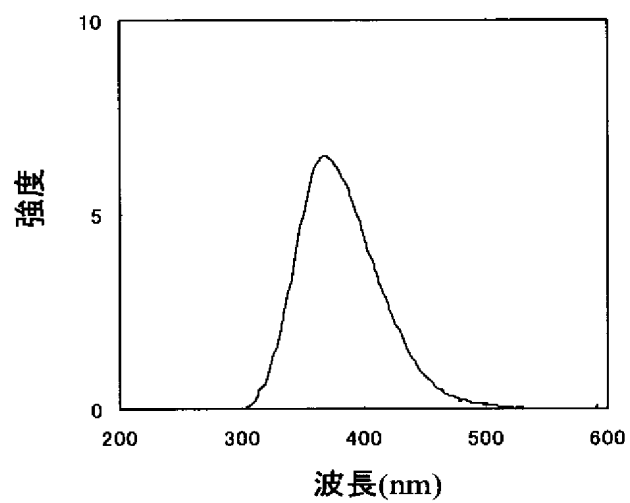
【图 1 9】



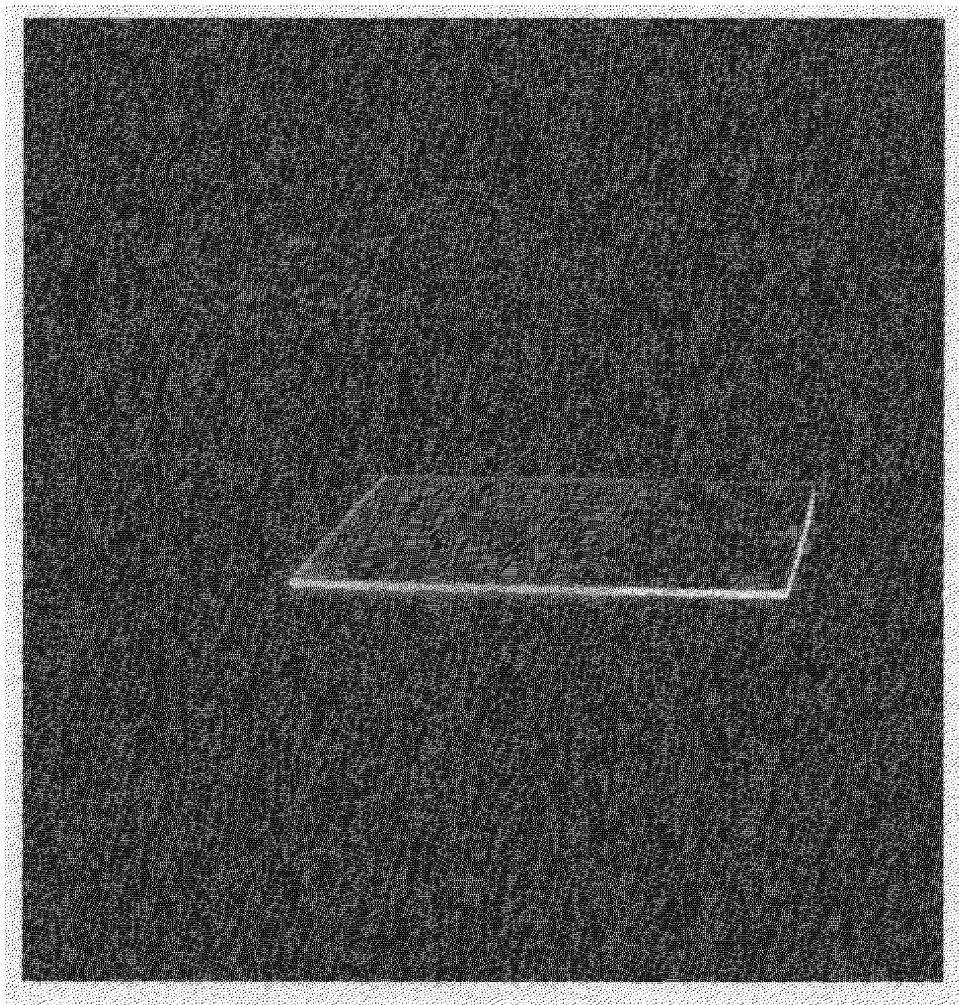
【図 2 0】



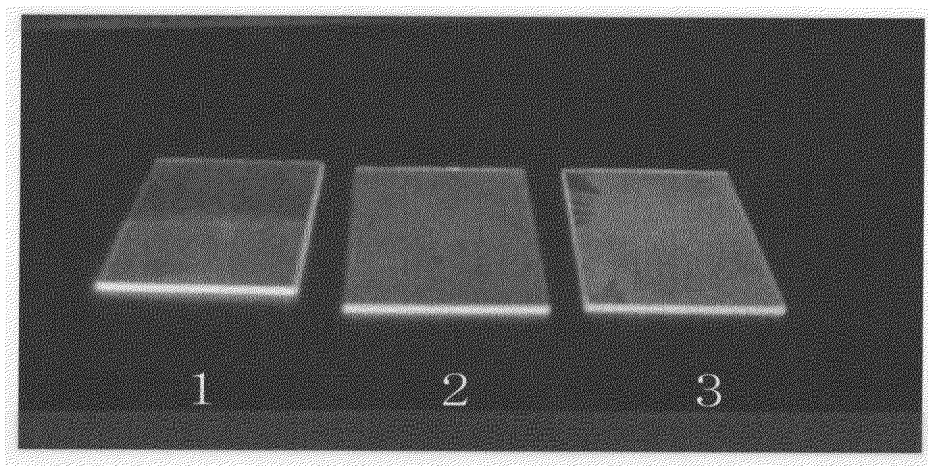
【図 2 1】



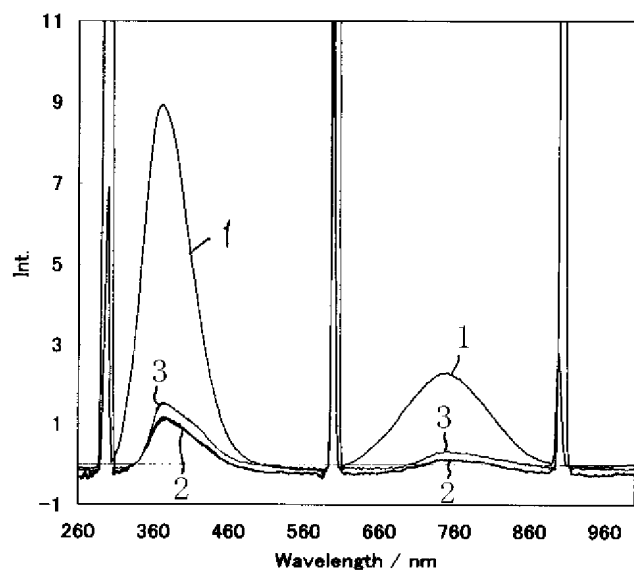
【图 2 2】



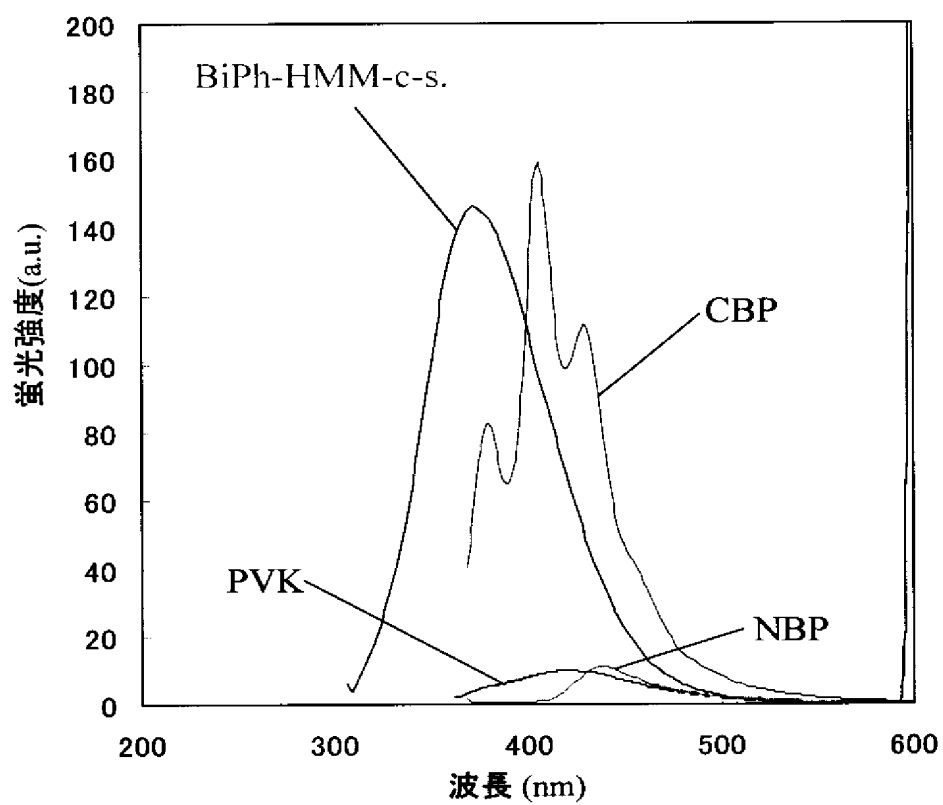
【图 2 3】



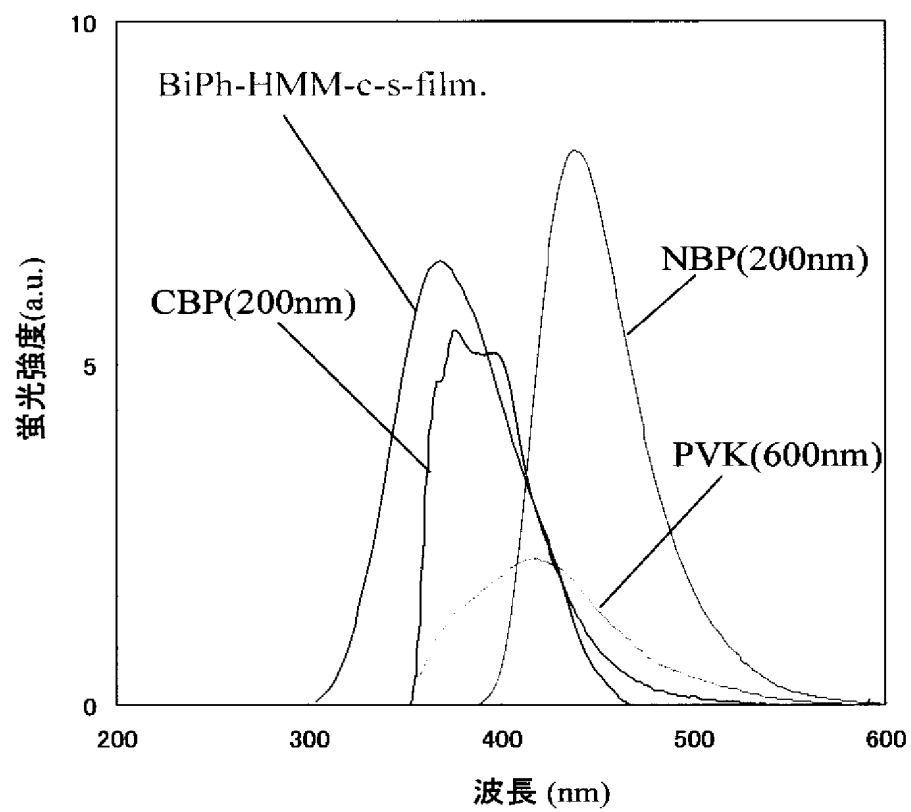
【図 2 4】



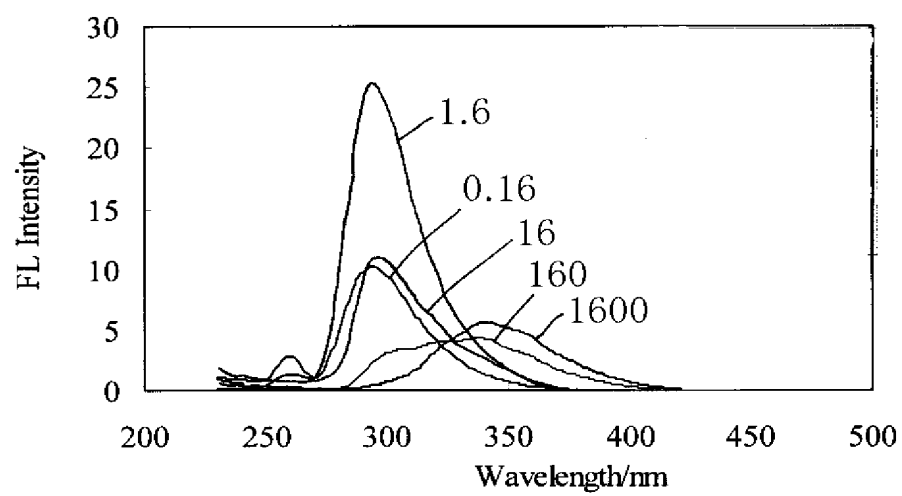
【図 2 5】



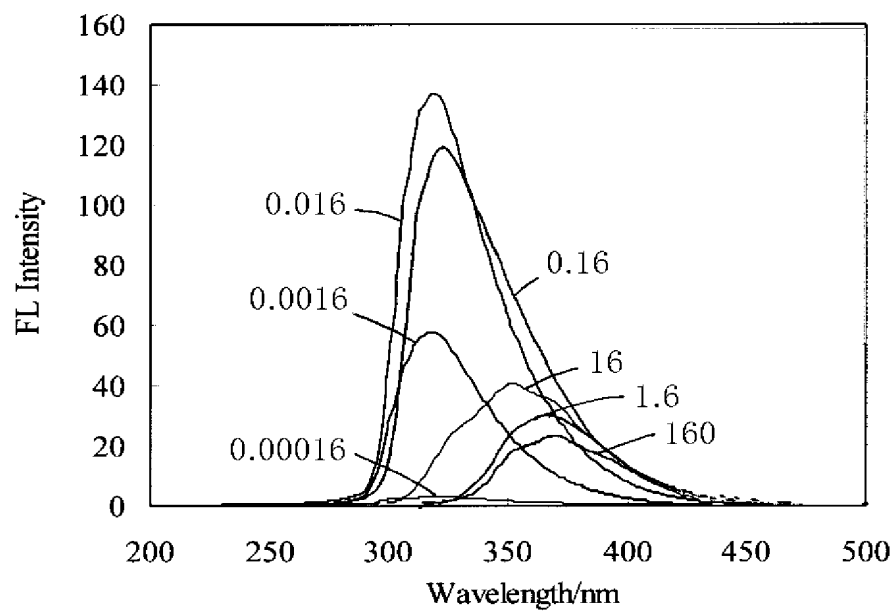
【図 2 6】



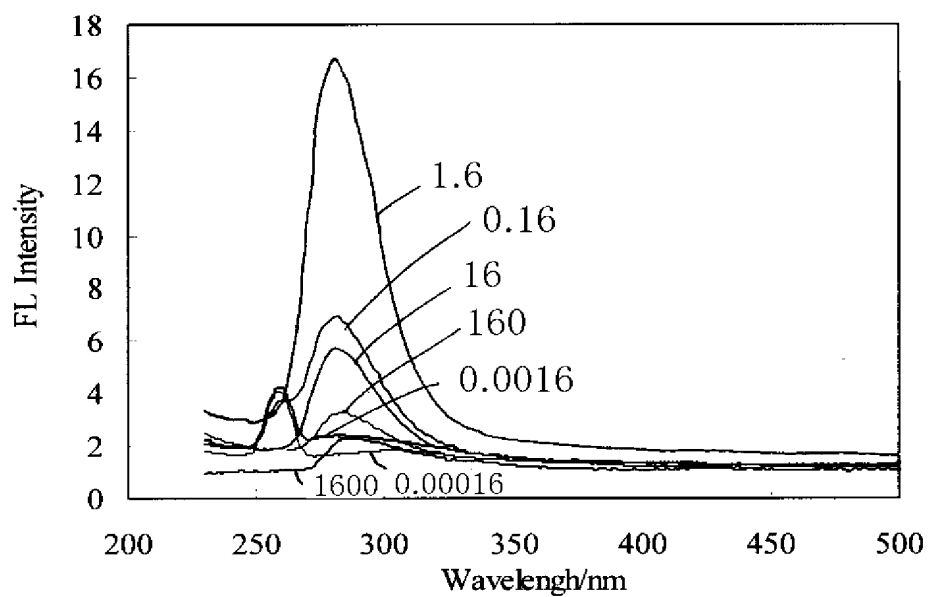
【図 2 7】



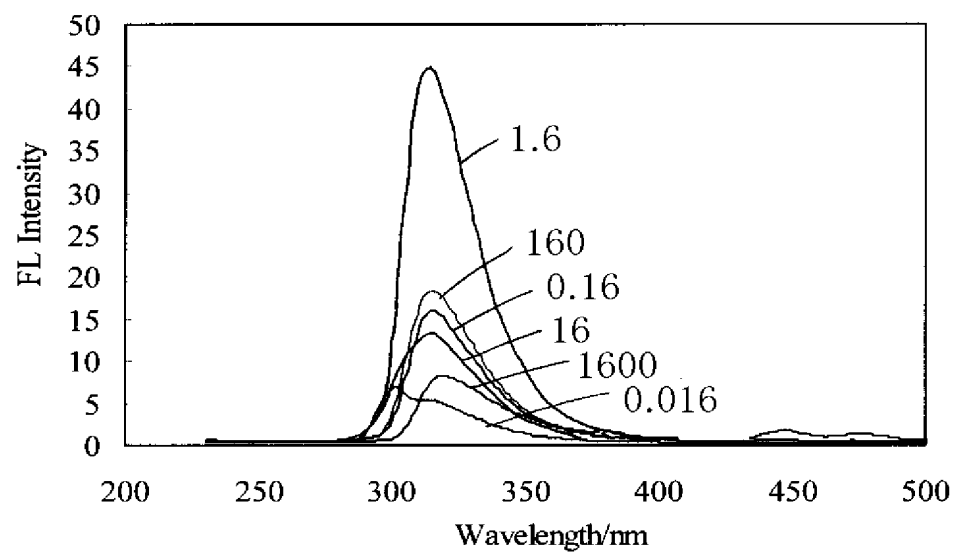
【图 2 8】



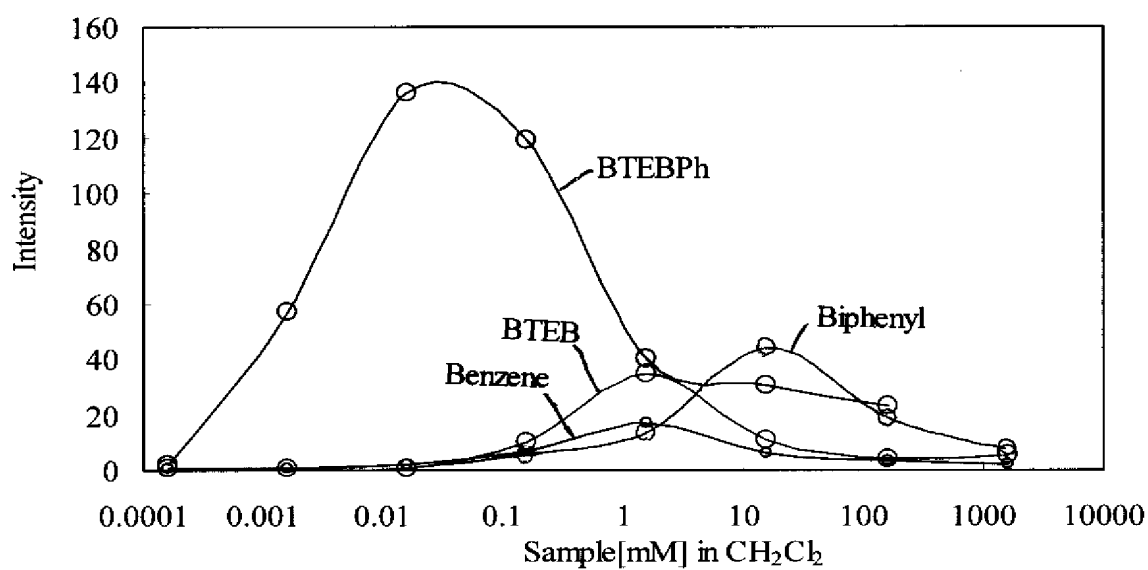
【图 2 9】



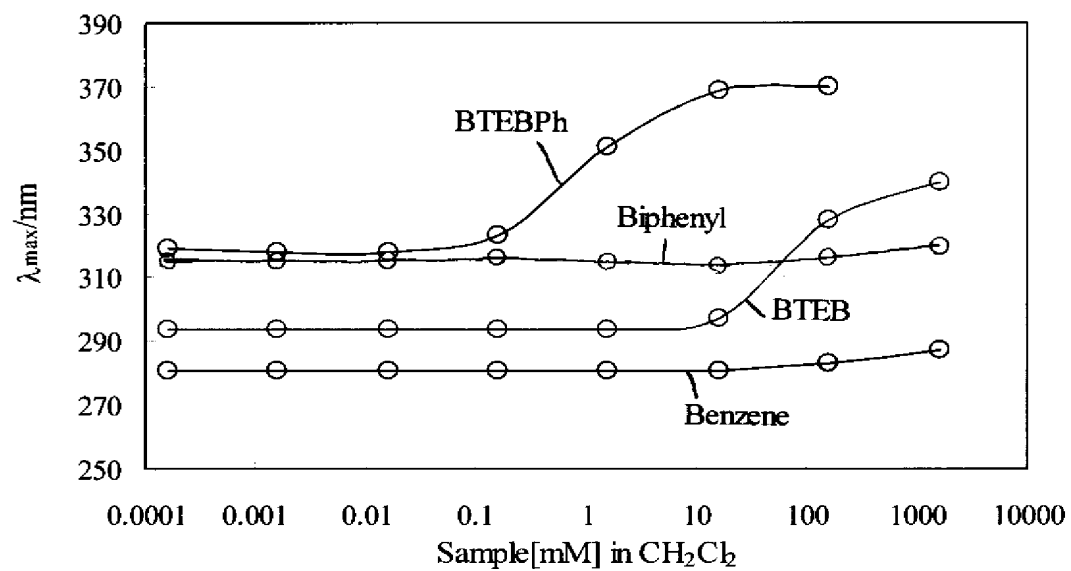
【图 3 0】



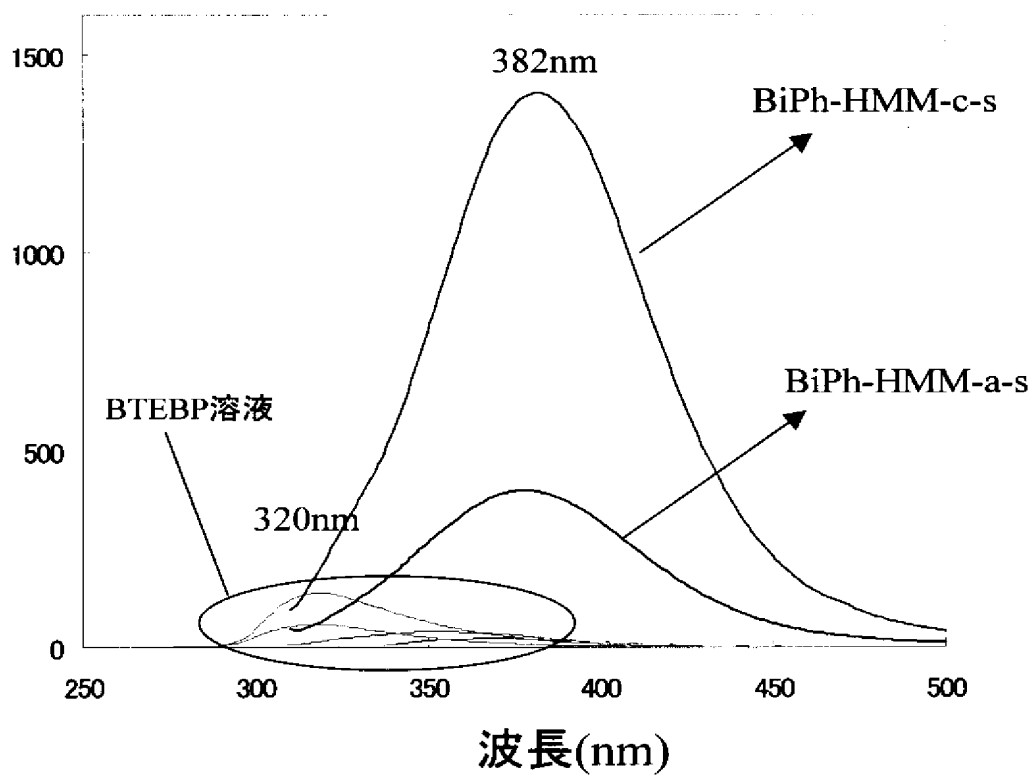
【图 3 1】



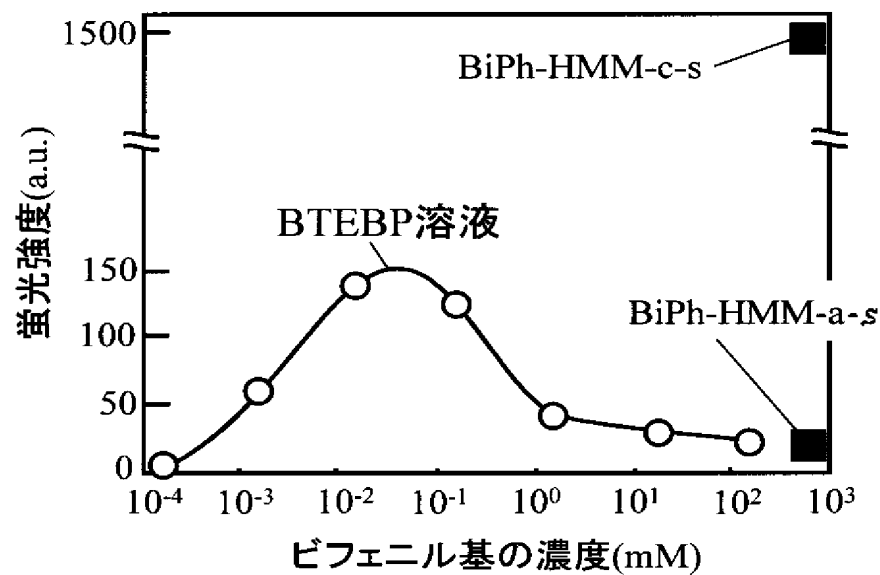
【図 3 2】



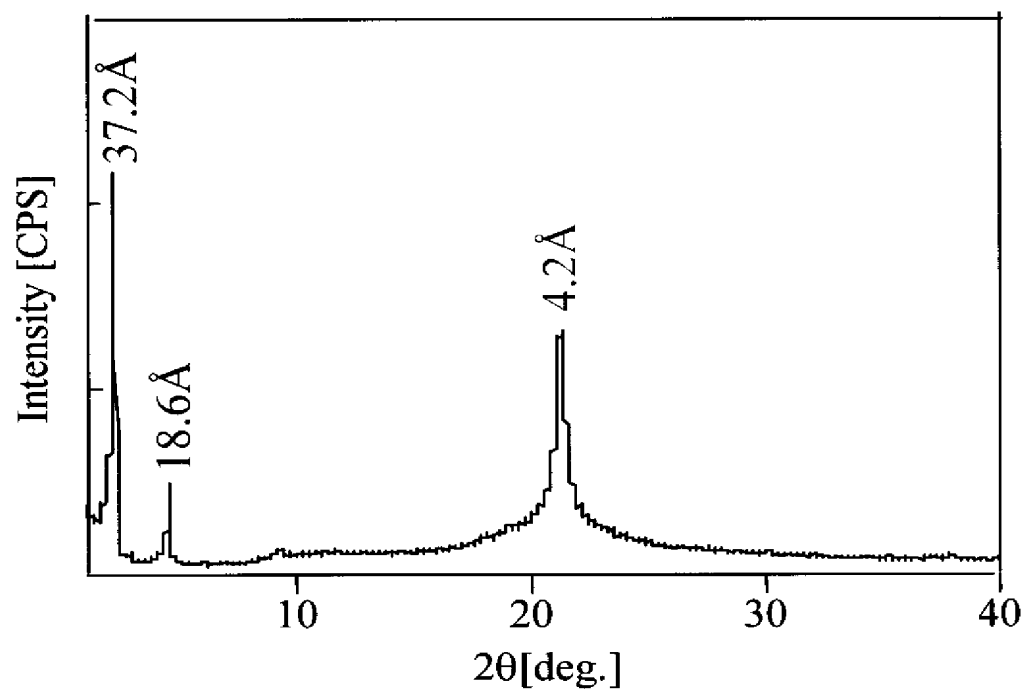
【図 3 3】

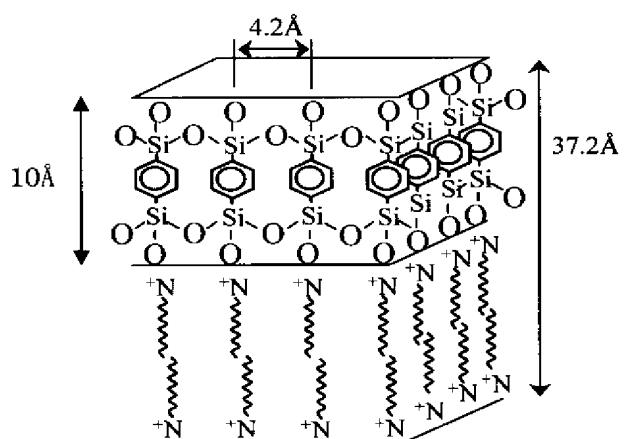
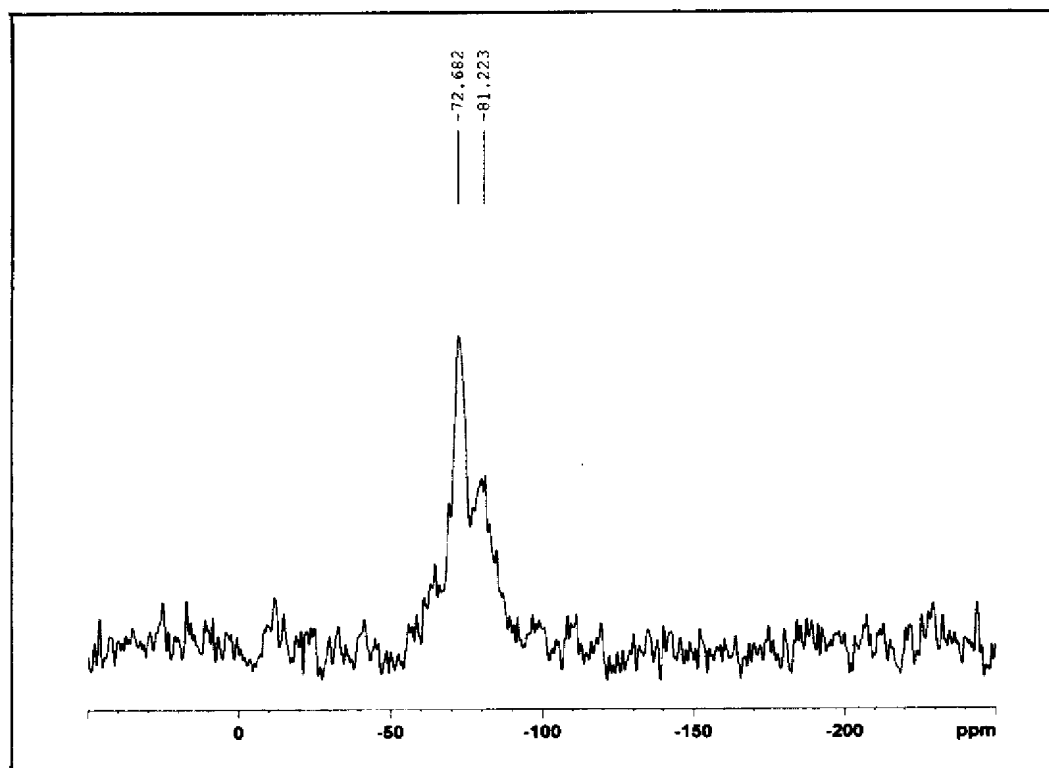


【図 3 4】

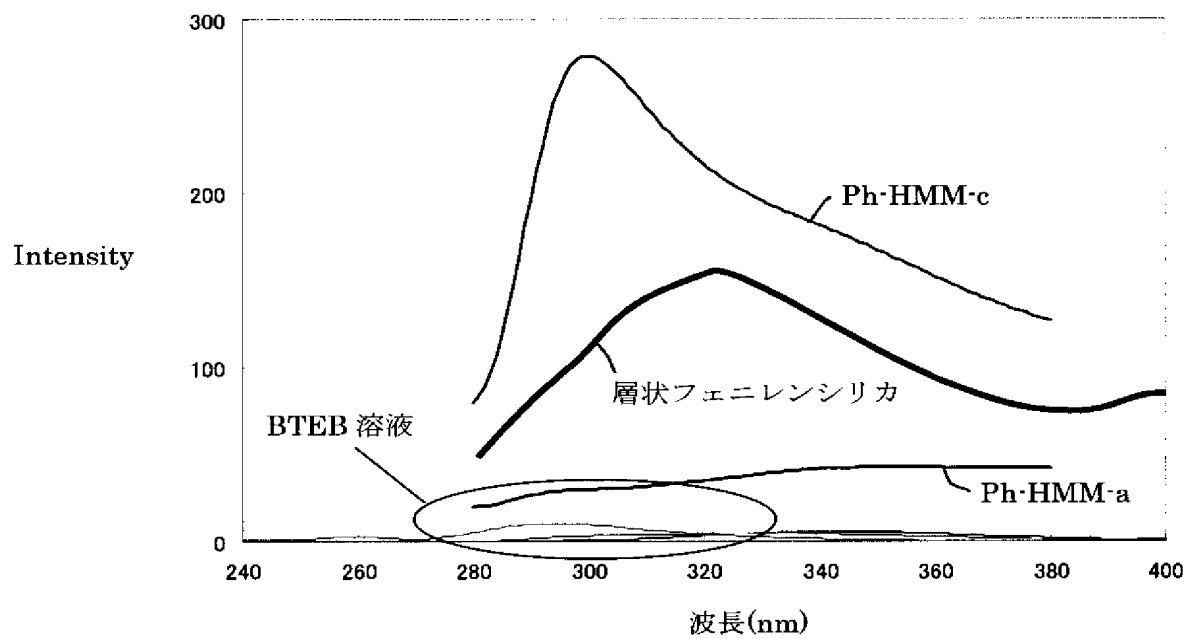


【図 3 5】

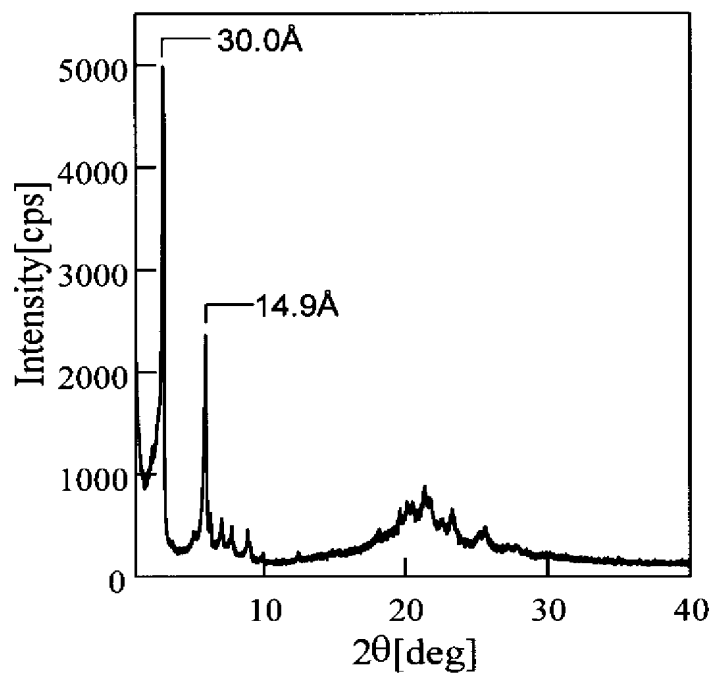




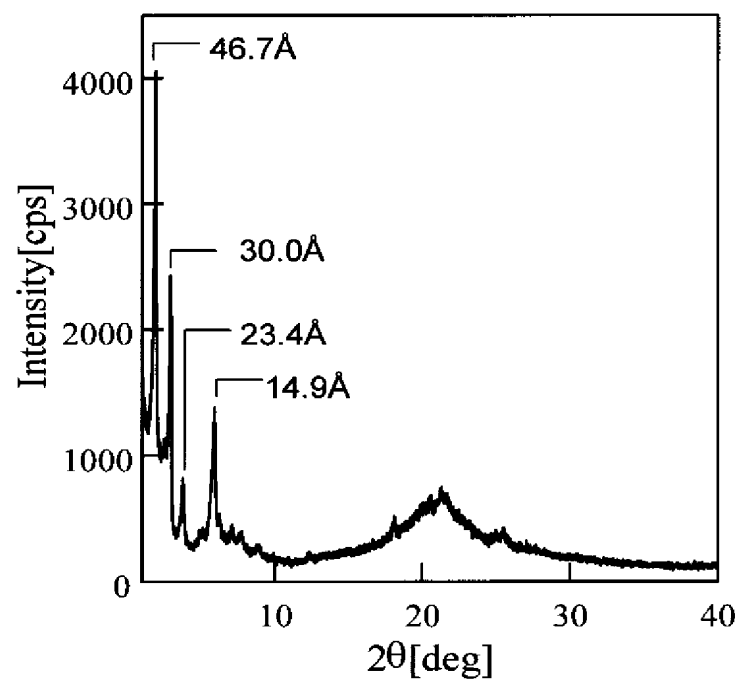
【図 3 8】



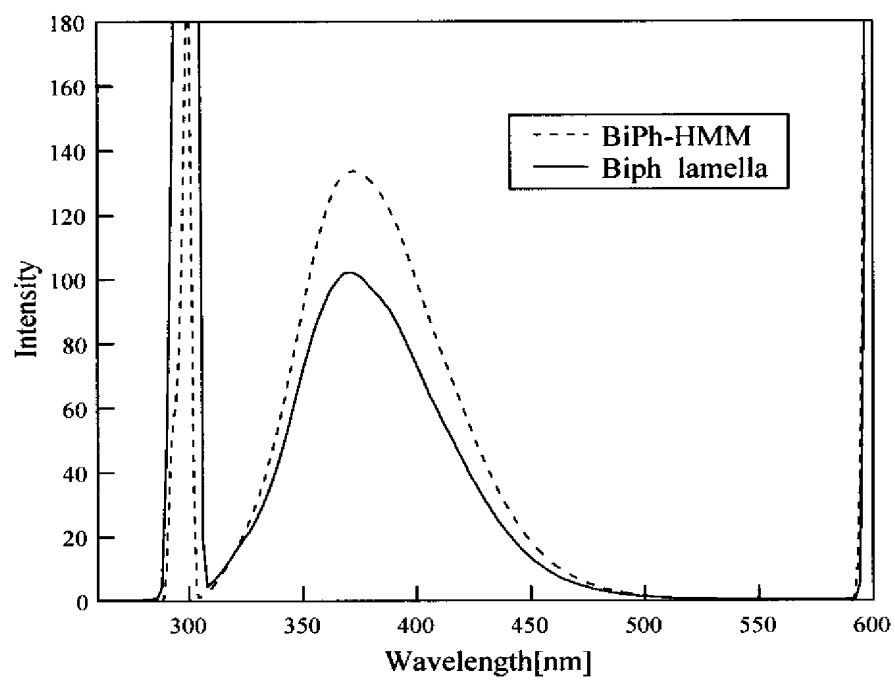
【図 3 9】



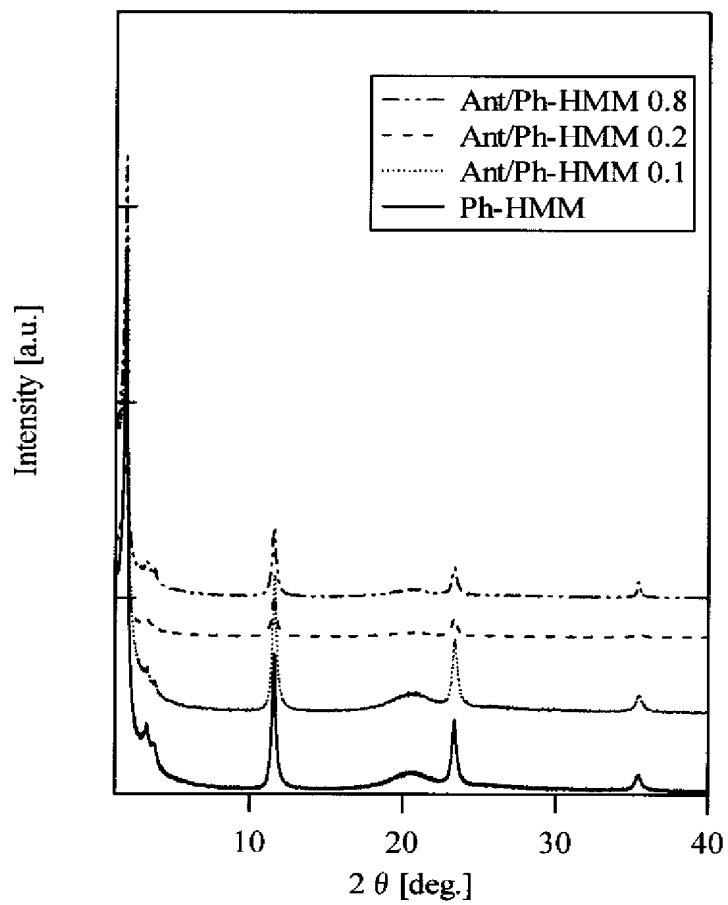
【図 4 0】



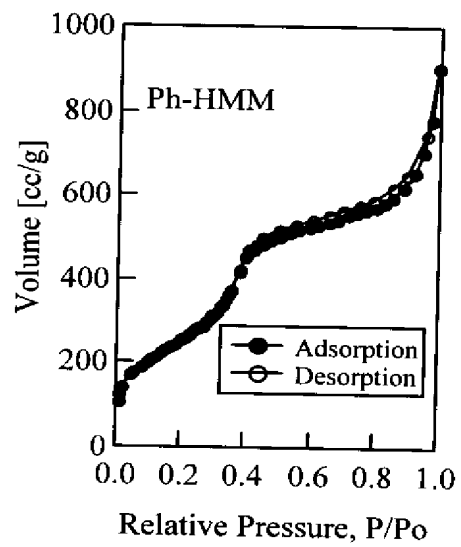
【図 4 1】



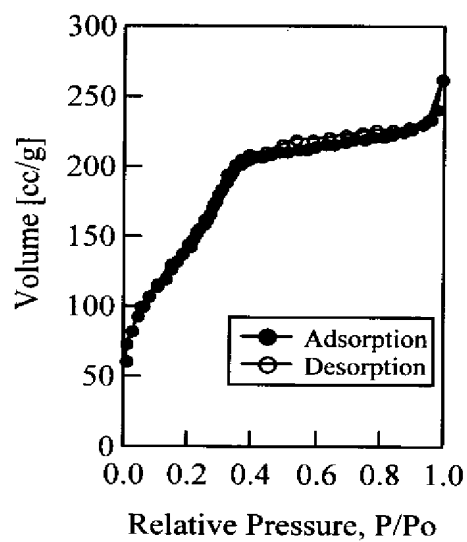
【 図 4 2 】



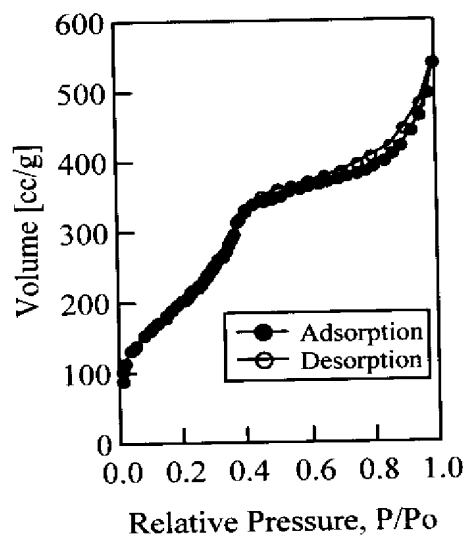
【 図 4 3 】



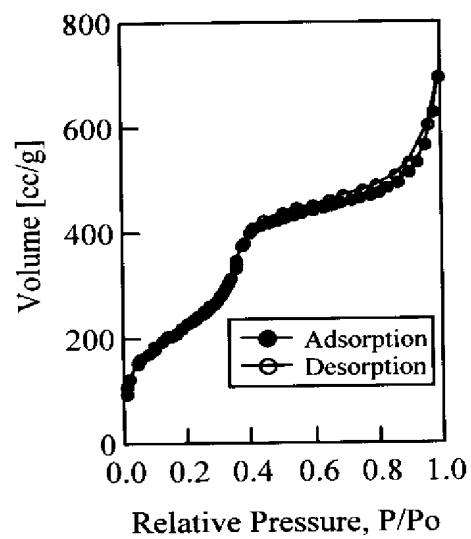
【図 4 4】



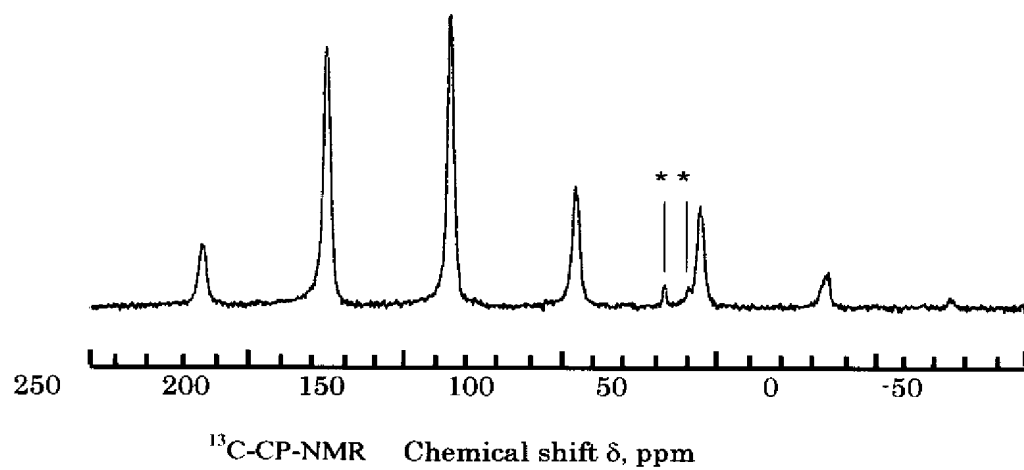
【図 4 5】



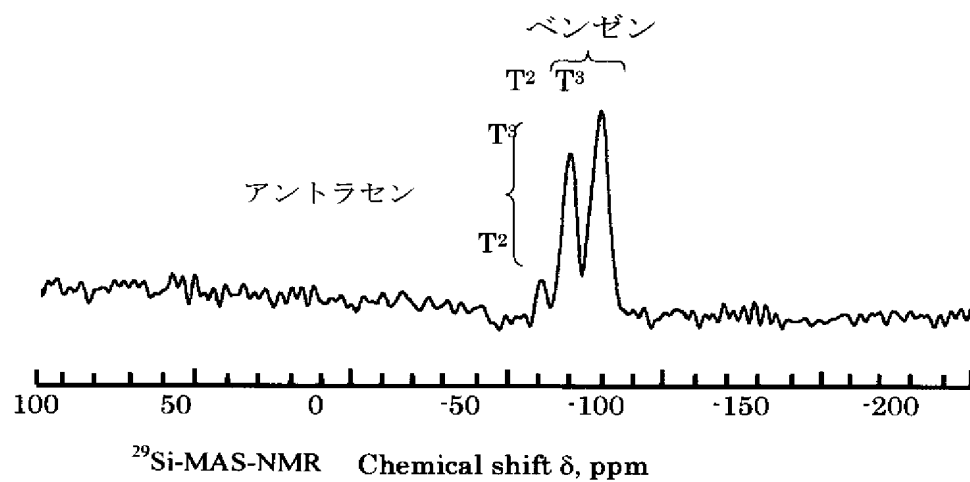
【図 4 6】



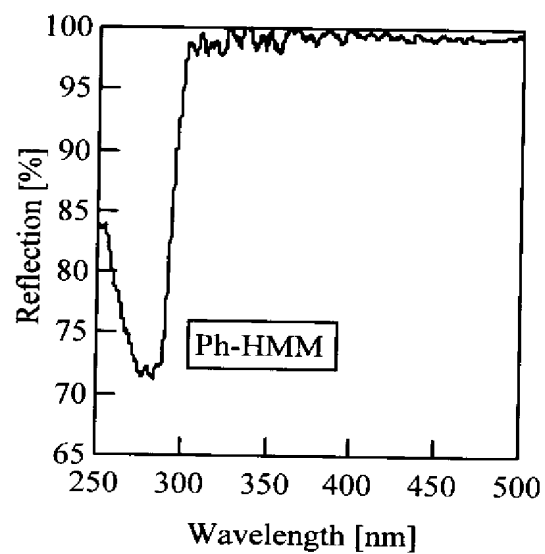
【図 4 7】



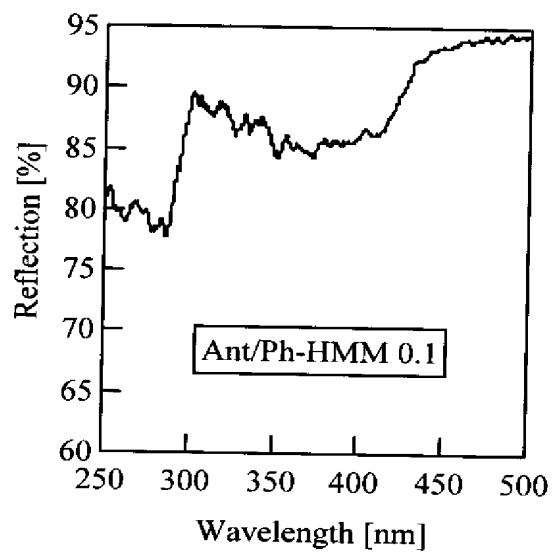
【図 4 8】



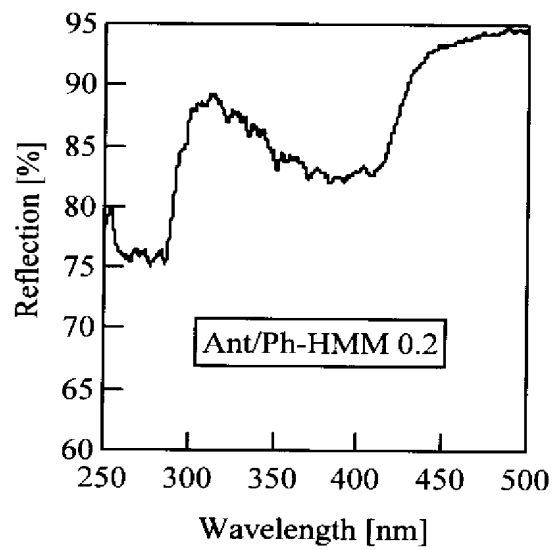
【図 4 9】



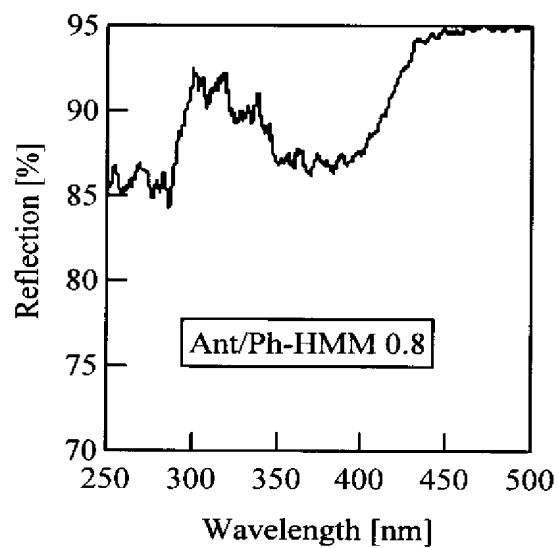
【図 5 0】



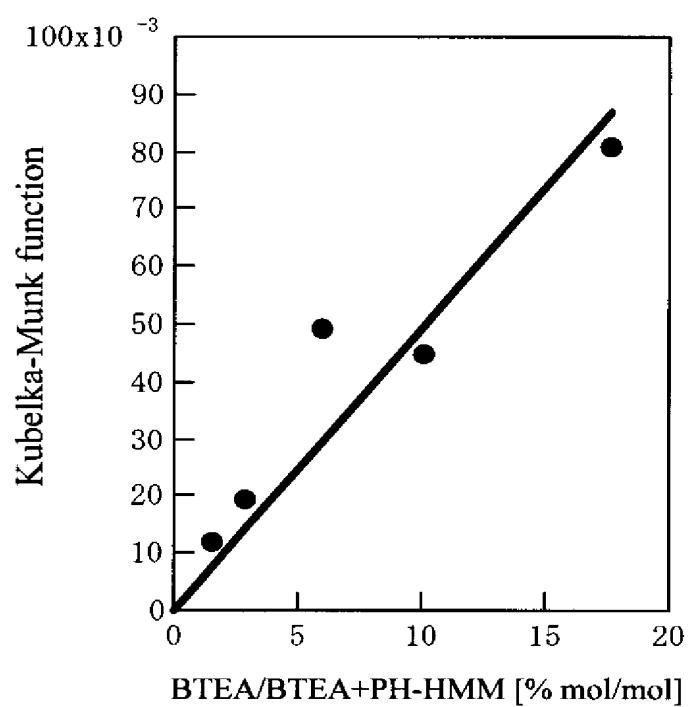
【図 5 1】



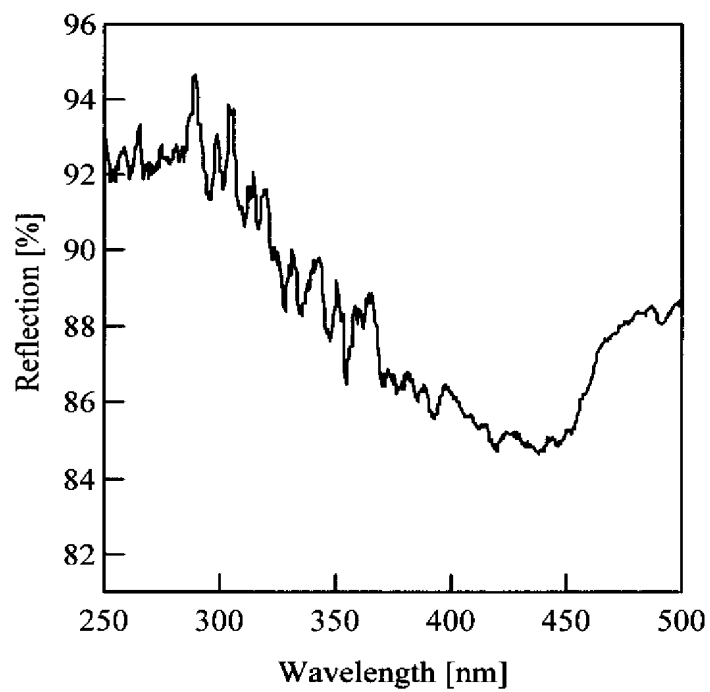
【図 5 2】



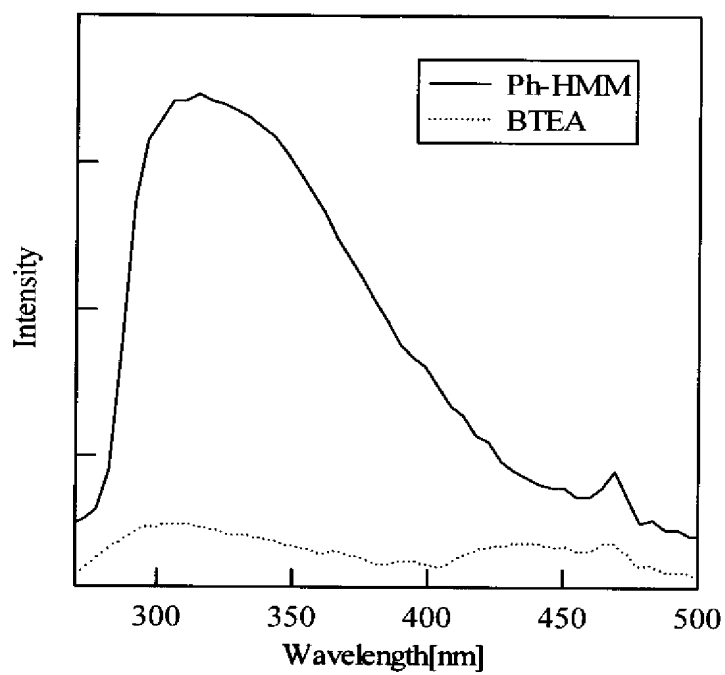
【図 5 3】



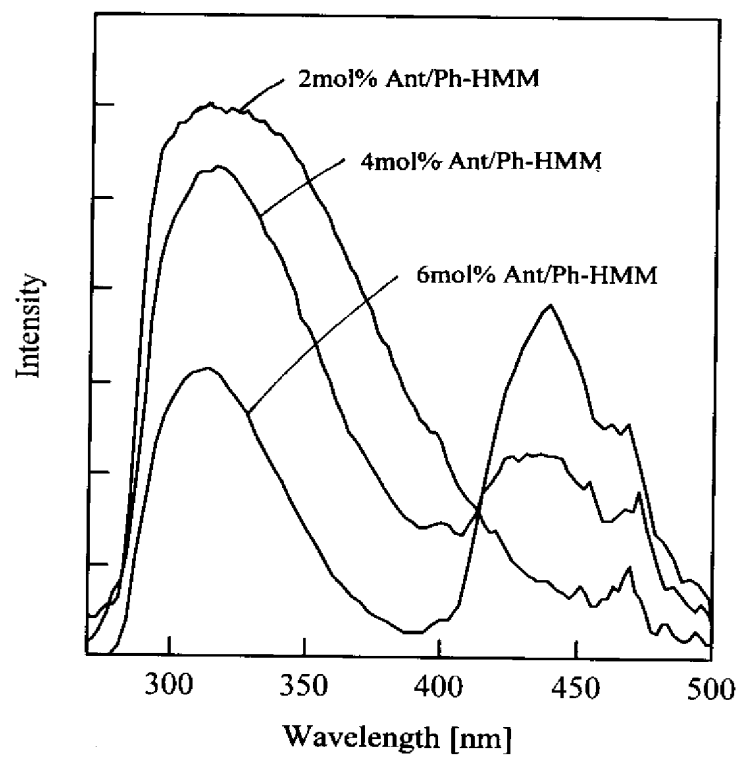
【図 5 4】



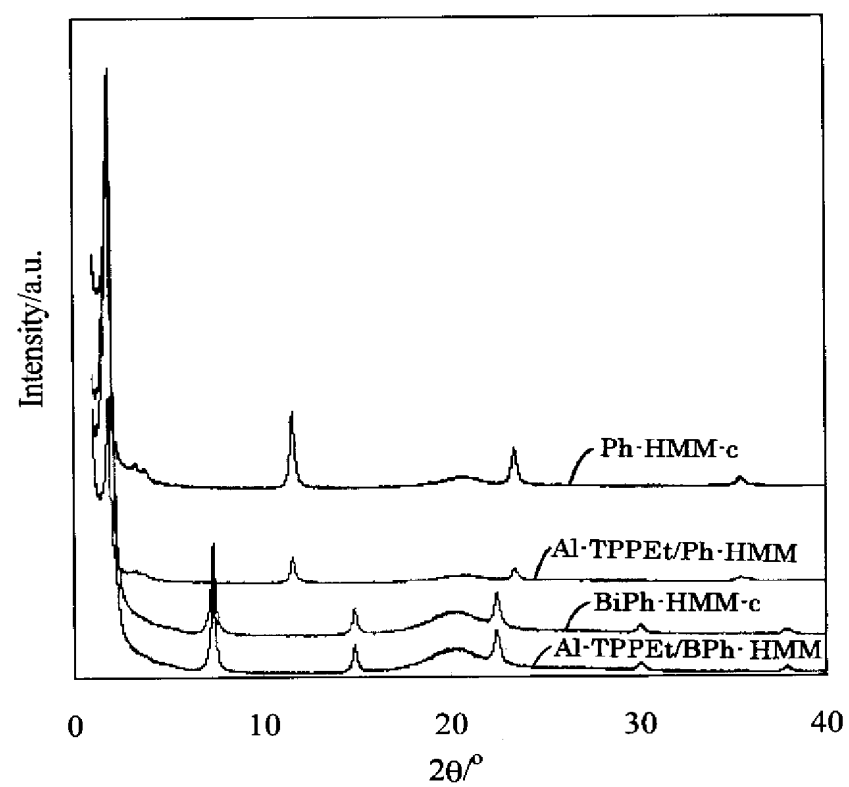
【図 5 5】



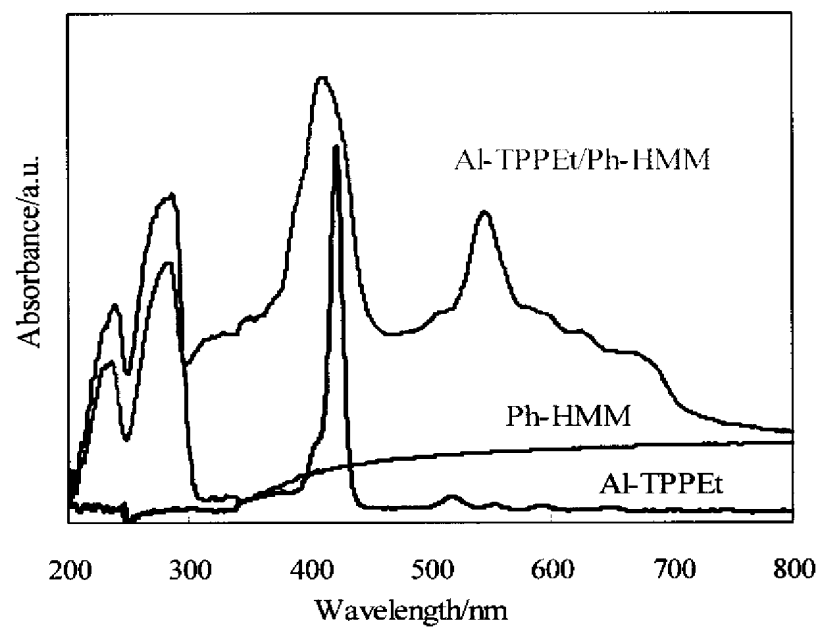
【図 5 6】



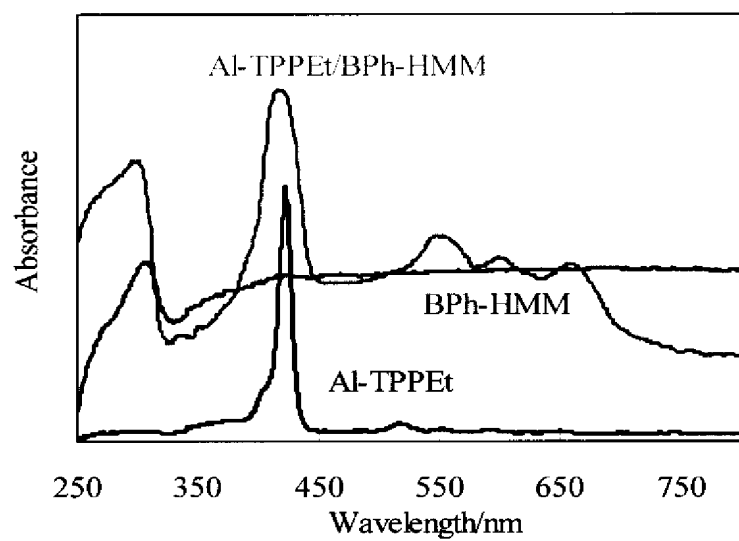
【図 5 7】



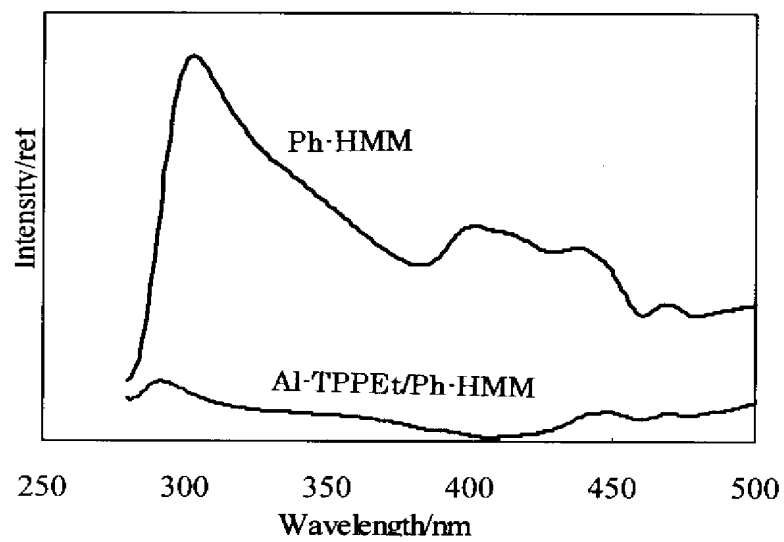
【图 5 8】



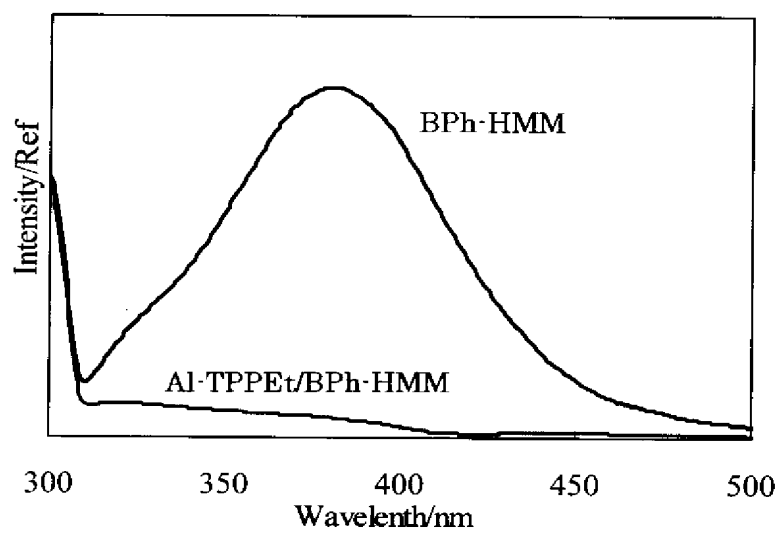
【图 5 9】



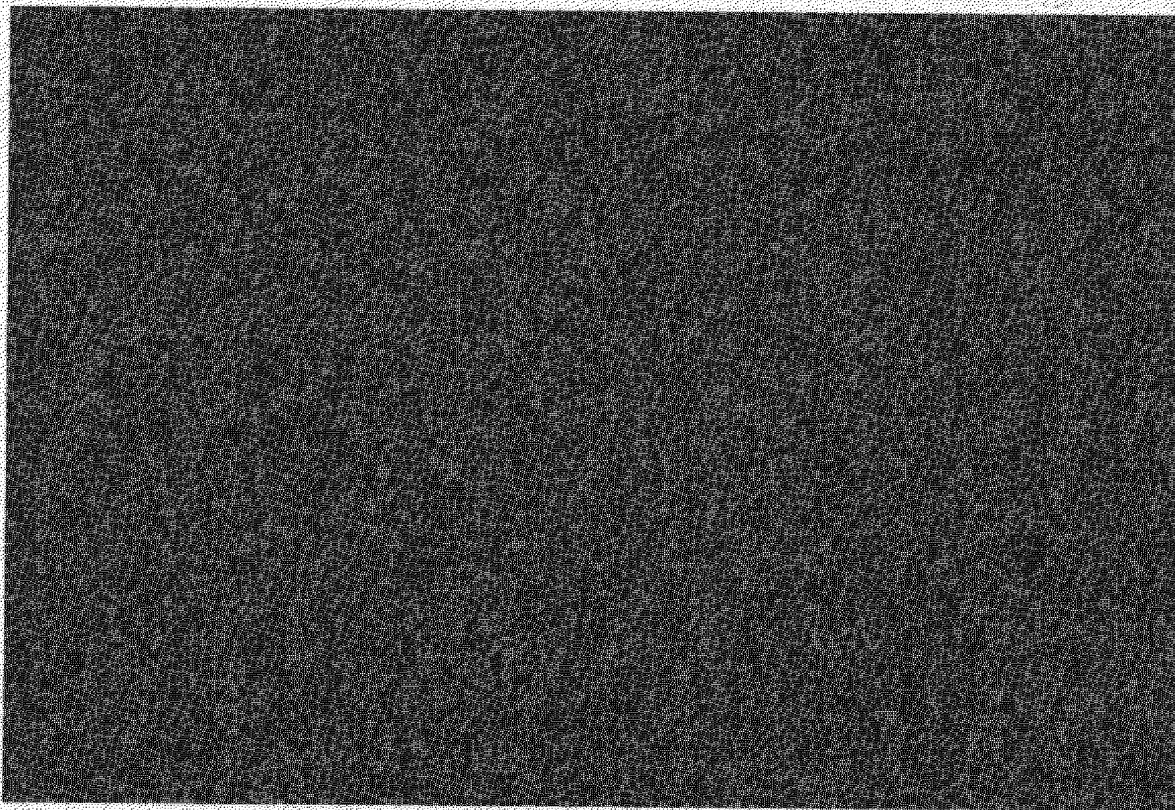
【图 6 0】



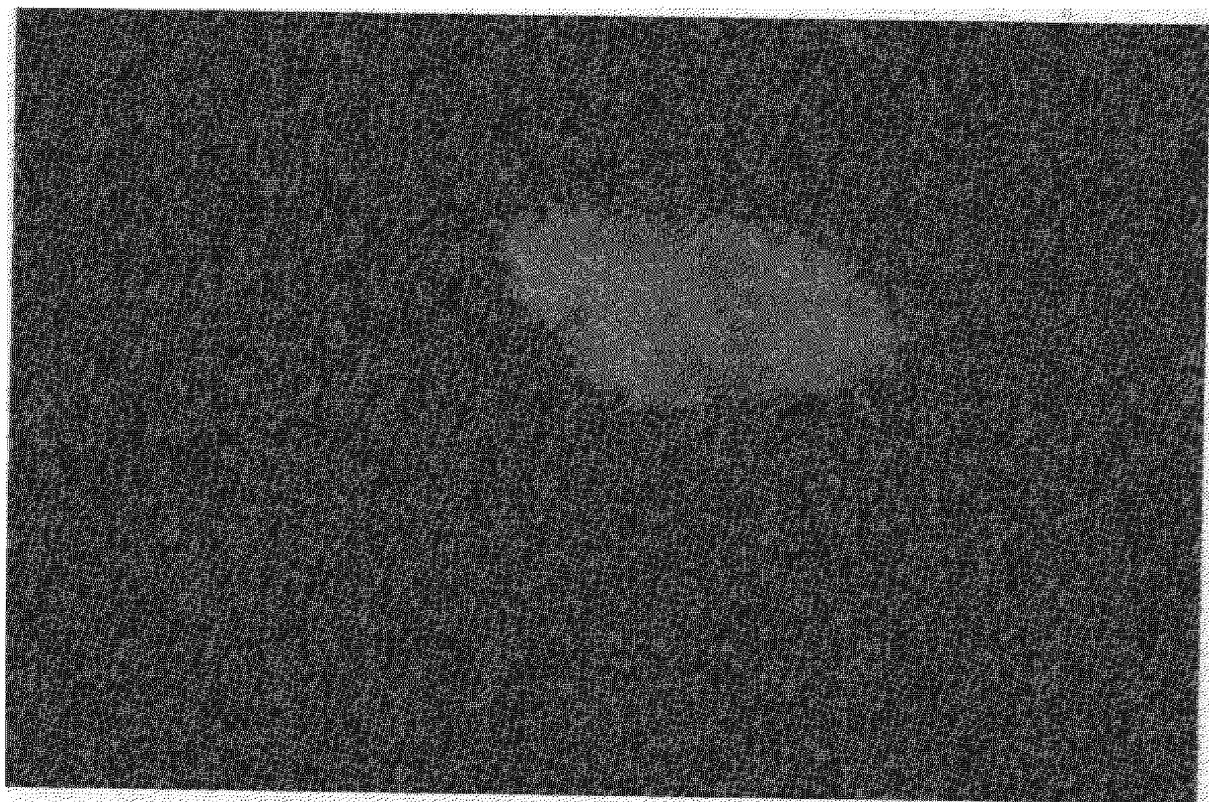
【图 6 1】



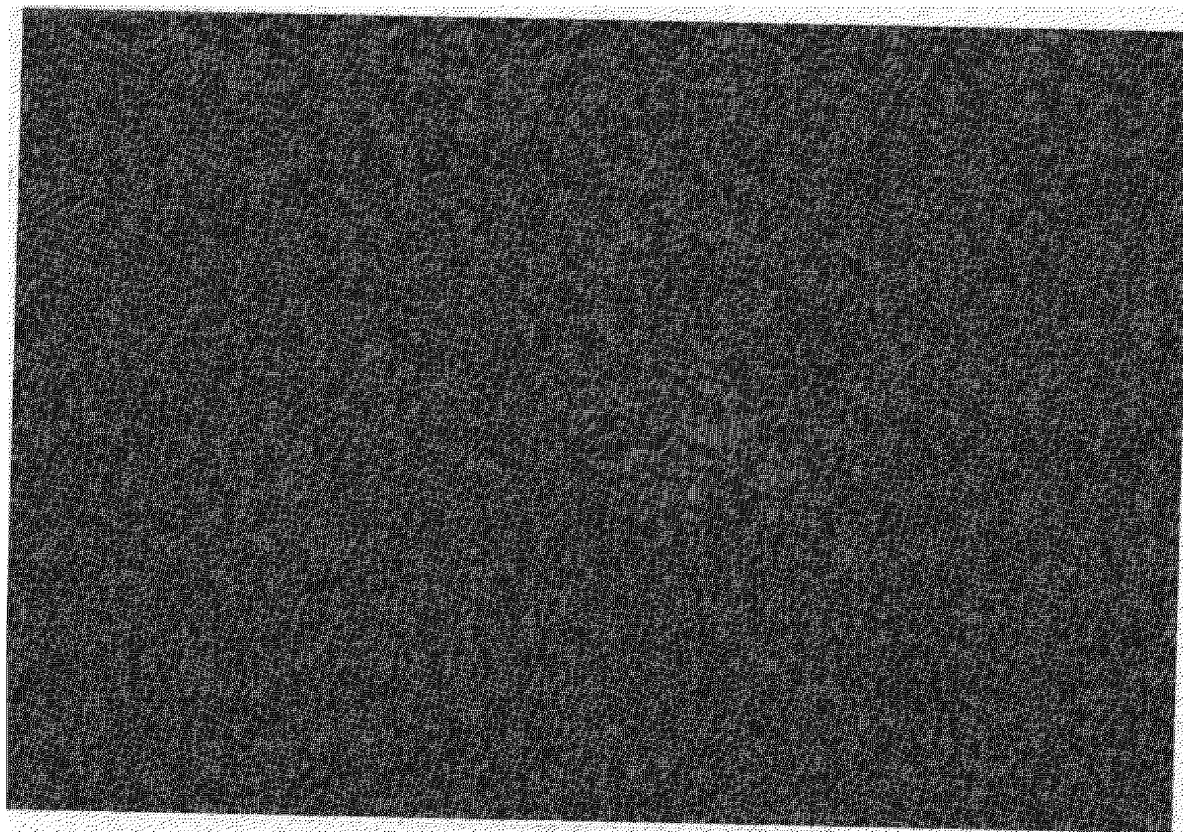
【图 6 2】



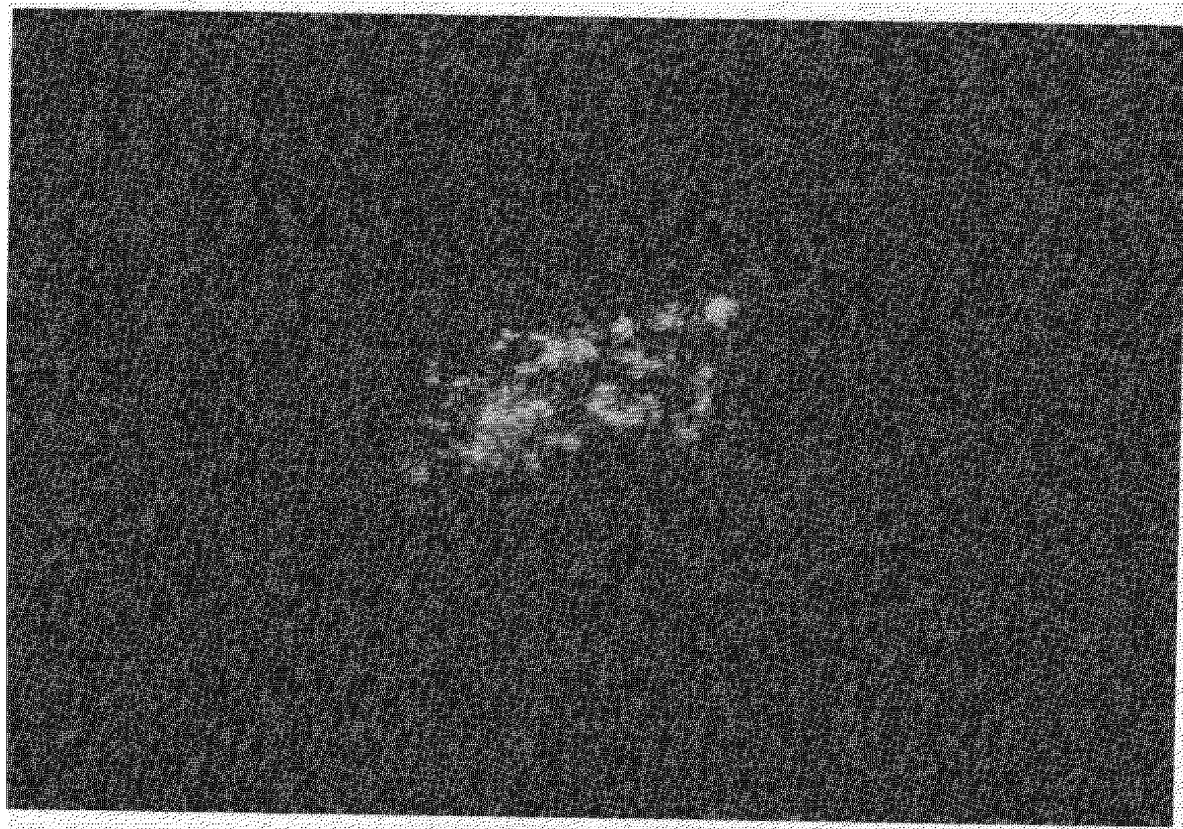
【图 6 3】



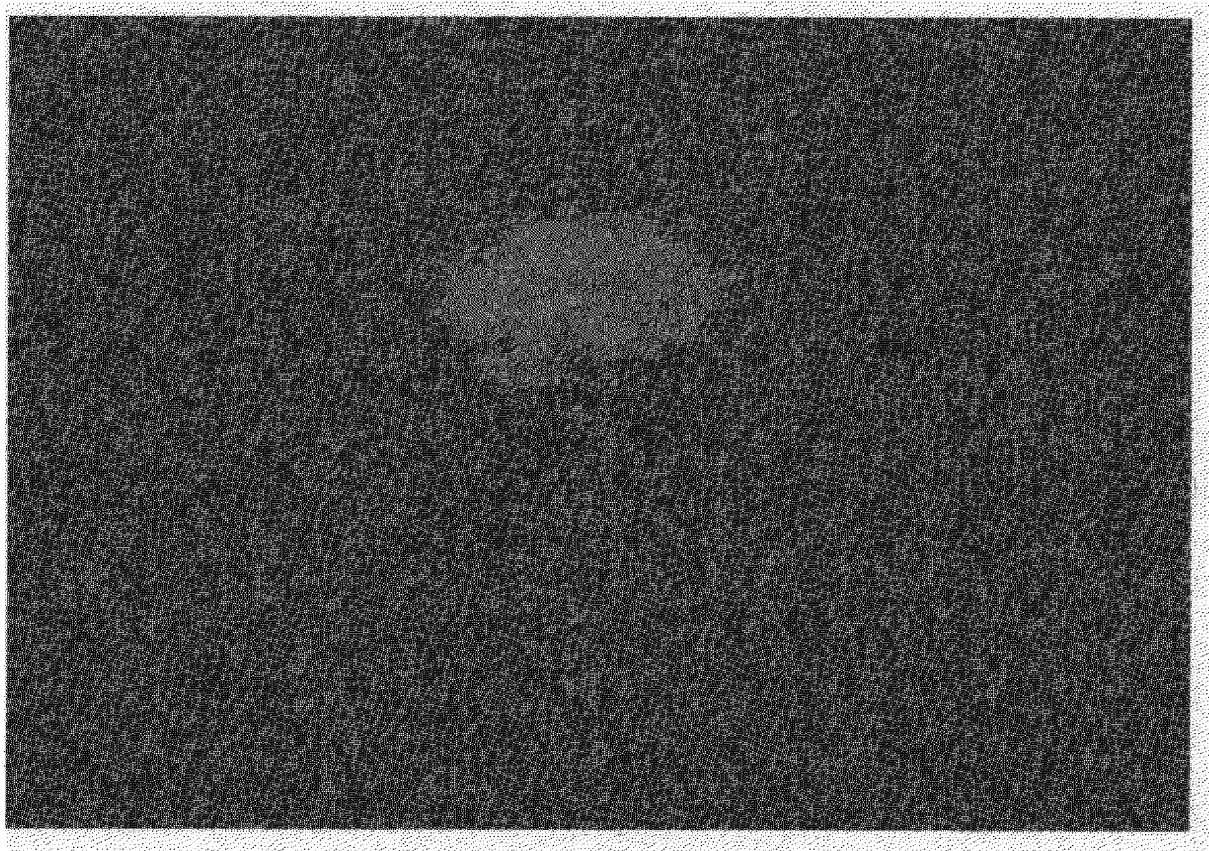
【图 6 4】



【图 6 5】



【图 6 6】



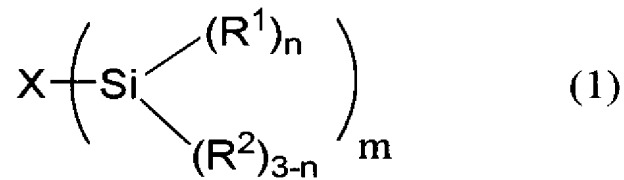
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発光効率が向上し、また濃度消光による発光輝度の低下が抑制されて高輝度発光が可能となり、更に耐熱性にも優れた長寿命の有機系の発光材料を提供すること。

【解決手段】 下記一般式（１）：

【化１】



【式中、Xは蛍光又は燐光を示す有機分子を示し、 R^1 は低級アルコキシ基、ヒドロキシ基、アリル基、エステル基又はハロゲン原子を示し、 R^2 は低級アルキル基又は水素原子を示し、nは1～3の整数を示し、mは1～4の整数を示す。】

で表される有機ケイ素化合物の重合体からなることを特徴とする発光材料。

【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 3 6 0 9

19900906

新規登録

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4-1番地の1
株式会社豊田中央研究所